

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2002-322258(P2002-322258
A)

(43)【公開日】

平成14年11月8日(2002. 11. 8)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 322258 (P2002 -
322258A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year November 8 day (2002.11 . 8)

Public Availability

(43)【公開日】

平成14年11月8日(2002. 11. 8)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year November 8 day (2002.11 . 8)

Technical

(54)【発明の名称】

ポリエステルおよびその製造方法ならびにポリ
エステルフィルム

(51)【国際特許分類第7版】

C08G 63/87

C08J 5/18 CFD

// C08L 67:00

【FI】

C08G 63/87

C08J 5/18 CFD

C08L 67:00

【請求項の数】

20

【出願形態】

OL

【全页数】

28

【テーマコード(参考)】

4F0714J029

【Fターム(参考)】

4F071 AA43 AH04 AH14 AH19 BA01 BB06

(54) [Title of Invention]

POLYESTER AND ITS MANUFACTURING METHOD
AND POLYESTER FILM

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08G 63/87

C08J 5/18 CFD

//C08L 67:00

[FI]

C08G 63/87

C08J 5/18 CFD

C08L 67:00

[Number of Claims]

20

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

28

[Theme Code (For Reference)]

4 F0714J029

[F Term (For Reference)]

4 F071 AA43 AH04 AH14 AH19 BA 01 BB06 BB07 BB08

BB07 BB08 BC01 4J029 AE03- BA02- BA03-
 BA04 BA05 BB05A BB10A BB12A BB13A
 BB15A BC05A BD03A BF03 BF08 BF09 BF18
 BF25 BH02 CA02 CA03 CA04 CA05 CA06
 CB04A CB05A CB06A CB10A CB12A CC05A
 CC06A CC09 CD03 CF03 CH02 DB02 DB12
 EA02 EB04 EC10 EG02 EG09 EH02 EH03
 FC02 FC03 FC04 FC05 FC08 FC35 FC36 JB171
 JB191 JC141 JC451 JC471 JC551 JC561 JC571
 JC601 JF221 JF361 JF371 JF411 JF471 JF571
 KH08

BC 01 4J029 AE03 BA 02 BA 03 BA 04 BA 05 BB05A
 BB10A BB12A BB13A BB15A BC 05A BD03A BF03 BF08
 BF09 BF18 BF25 BH02 CA02 CA03 CA04 CA05 CA06
 CB04A CB05A CB06A CB10A CB12A CC05A CC06A
 CC09 CD 03 CF03 CH02 DB02 DB12 EA02 EB04 EC 10
 EG 02 EG 09 EH02 EH03 FC02 FC03 FC04 FC05 FC08
 FC35 FC36 JB171 JB191 JC141 JC451 JC471 JC551 JC561
 JC571 JC601 JF221 JF361 JF371 JF411 JF471 JF571 KH08

Filing**【審査請求】**

未請求

(21)【出願番号】

特願2002-41618(P2002-41618)

(22)【出願日】

平成14年2月19日(2002. 2. 19)

Foreign Priority**(31)【優先権主張番号】**

特願2001-43948(P2001-43948)

(32)【優先日】

平成13年2月20日(2001. 2. 20)

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

Parties**Applicants****(71)【出願人】****【識別番号】**

000003160

【氏名又は名称】

東洋紡績株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

Inventors**(72)【発明者】****【氏名】**

蔭山 勝彦

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2002 - 41618 (P2002 - 41618)

(22) [Application Date]

Heisei 14 year February 19 day (2002.2 . 19)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application 2001 - 43948 (P2001 - 43948)

(32) [Priority Date]

Heisei 13 year February 20 day (2001.2 . 20)

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

(71) [Applicant]**[Identification Number]**

3,160

[Name]

TOYOBO CO. LTD. (DB 69-053-8160)

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 2-2-8

(72) [Inventor]**[Name]**

Shade crest Katsuhiko

【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

佐藤 万紀

【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

鈴木 啓介

【住所又は居所】

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社つるが工場内

Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100092266

【弁理士】

【氏名又は名称】

鈴木 崇生 (外3名)

Abstract

(57)【要約】

【課題】

成形に適する固有粘度を有しながら、環状3量体、金属触媒成分および金属触媒成分に混じった不純物成分等が少ないポリエステルおよびその製造方法とそのポリエステルからなるフィルムを提供する。

【解決手段】

アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物以外の新規の重合触媒を用いて製造されたポリエステルおよびその製造方法とする。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項1】

実質的にアンチモン化合物及びゲルマニウム化合物を重合触媒として用いることなく重合され

[Address]

Inside of Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name]

Sato 0,000 period

[Address]

Inside of Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name]

Suzuki Keisuke

[Address]

Inside of Fukui Prefecture Tsuruga City Toyo-cho 10-24 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Tsuruga Plant

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100092266

[Patent Attorney]

[Name]

Suzuki bulk raw (3 others)

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

While possessing inherent viscosity which is suited for formation, such as cyclic trimer, metal catalyst component and impurity component which blends to metal catalyst component are little it offers the polyester and its manufacturing method and consists of polyester film whose.

[Means to Solve the Problems]

It makes polyester and its manufacturing method which are produced making use of the polymerization catalyst of novel other than antimony compound or germanium compound.

[Claim(s)]

[Claim 1]

Substantially with polyester which was polymerized antimony compound or the germanium compound as polymerization

たポリエステルであって、固有粘度 0.70dl/g 以下かつ環状 3 量体の含有量が 0.60 重量%以下であることを特徴とするポリエステル。

【請求項 2】

実質的にゲルマニウム化合物を重合触媒として用いることなく重合されたポリエステルであって、ポリエステル中に溶解する全金属元素量が 0.015 重量%以下であって、下記式(1)で表される環状 3 量体量の関係を満たすことを特徴とするポリエステル。

$$(1) 0 \leq \Delta CT \leq 0.80$$

(前記式中、 ΔCT はポリエステルが元々含有する環状 3 量体量和該ポリエステルのガラス試験管に入れ 130 deg C で 12 時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で温度 230 deg C で、8 時間加熱処理した後の環状 3 量体量から、下記計算式を用いて求められる。 $\Delta CT = [CT]_i - [CT]_f$ および $[CT]_f$ はそれぞれ前記加熱処理前と加熱処理後の環状 3 量体重量%を指す。)

【請求項 3】

ポリエステルの熱安定性パラメータ(TS)が下記式(2)を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリエステル。

$$(2) TS \leq 0.30$$

(前記式中、TS はポリエステル 1g をガラス試験管に入れ 130 deg C で 12 時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で 300 deg C、2 時間溶融状態に維持した後の IV から、下記計算式を用いて求められる。 $TS = 0.245 \{ [IV]_f^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \} [IV]_i$ および $[IV]_f$ はそれぞれ前記溶融試験前と溶融試験後の IV (dl/g) を指す。)

【請求項 4】

実質的にチタン化合物を重合触媒として用いることなく重合されたことを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 5】

活性パラメータ(AP) が下記式(3) を満たす触媒を用いて製造された請求項 1~4 のいずれかに記載のポリエステル。

$$(3) AP(\min)$$

catalyst without using, content of inherent viscosity 0.70 dl/g or less and cyclic trimer is 0.60 weight % or less and polyester. which is made feature

[Claim 2]

Substantially with polyester which was polymerized germanium compound as the polymerization catalyst without using, total metal element quantity which is melted in the polyester being 0.015 weight % or less, polyester. which satisfies relationship of cyclic trimer amount which is displayed with below-mentioned Formula (1) and makes feature

$$(1) 0 \leq \Delta CT \leq 0.80$$

(In aforementioned Formula, the ΔCT inserts cyclic trimer amount and the said polyester which polyester contains originally in glass test tube and with 130 deg C 12 hours vacuum drying after doing, with temperature 230 deg C, is sought under no passage nitrogen atmosphere 8 -hour heat treatment after doing, from cyclic trimer amount, making use of the below-mentioned computational formula. The $\Delta CT = [CT]_i - [CT]_f$ and $[CT]_f$ points to the cyclic trimer amount weight% before respective description above heat treatment and after the heat treatment.)

[Claim 3]

polyester. which is stated in Claim 1 or 2 where thermal stability parameter (TS) of polyester fills up below-mentioned Formula (2) and makes feature

$$(2) TS \leq 0.30$$

(In aforementioned Formula, TS inserts polyester 1g in glass test tube and is sought 12 hours vacuum drying after doing, after under no passage nitrogen atmosphere maintaining in 300 deg C, 2 hours molten state, from IV, making use of below-mentioned computational formula with 130 deg C. $TS = 0.245 \{ [IV]_f^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \} [IV]_i$ and $[IV]_f$ points to IV (dl/g) before the respective description above extraction test and after extraction test.)

[Claim 4]

Substantially it was polymerized titanium compound as polymerization catalyst without using polyester. which is stated in any of Claim 1~3 which is made feature

[Claim 5]

polyester. which is stated in any of Claim 1~4 which is produced making use of catalyst where activity parameter (AP) fills up the below-mentioned Formula (3)

$$(3) AP(\min) < 2 T(\min) \text{ (In aforementioned Formula, AP predetermined amount using catalyst of this invention, shows}$$

【請求項 6】

ポリエステル重合触媒として、アルミニウムおよびその化合物から選ばれる少なくとも 1 種を金属含有成分として含み、フェノール系化合物から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項 1~5 のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 7】

ポリエステル重合触媒として、アルミニウムおよびその化合物から選ばれる少なくとも 1 種を金属含有成分として含み、リン化合物から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項 1~5 のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 8】

リン化合物を用いることを特徴とする請求項 6 に記載のポリエステル。

【請求項 9】

リン化合物が、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物である請求項 7 または 8 に記載のポリエステル。

【請求項 10】

ポリエステル重合触媒として、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物からなる群より選ばれる金属並びにその金属化合物のいずれもを含有していないことを特徴とする請求項 1~9 のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 11】

ポリエステル重合触媒として、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属及び/または金属化合物を含有することを特徴とする請求項 1~9 のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 12】

ポリエステル重合触媒として、コバルトまたはそれらの化合物を共存させることを特徴とする請

time (min) which it requires because with degree of vacuum of 275 deg C, 13.3 Pa (0.1 Torr) inherent viscosity (IV) arrives in polyethylene terephthalate of 0.65 dl/g. T shows AP when it uses antimony trioxide as catalyst. However, antimony trioxide 0.05 mol% adds as antimony atom vis-a-vis acid component in produced polyethylene terephthalate.) >

[Claim 6]

And polyester. which is stated in any of Claim 1~5 which includes at least one kind which is selected from phenol type compound as polyester polymerization catalyst, as metal-containing component including at least 1 kind which is chosen from aluminum and its compound, makes feature

[Claim 7]

And polyester. which is stated in any of Claim 1~5 which includes at least one kind which is selected from phosphorus compound as polyester polymerization catalyst, as metal-containing component including at least 1 kind which is chosen from aluminum and its compound, makes feature

[Claim 8]

polyester. which is stated in Claim 6 which uses phosphorus compound and makes feature

[Claim 9]

phosphorus compound, from group which consists of phosphonic acid compound, phosphinic acid compound, phosphine oxide compound, phosphinic acid compound, phosphinous acid compound, phosphine compound polyester. which is stated in Claim 7 or 8 which is a compound of one, two or more kinds which is chosen

[Claim 10]

As polyester polymerization catalyst, polyester. which is stated in any of the Claim 1~9 which alkali metal, alkaline earth metal or contains none of metal and metal compound which are chosen from group which consists of those compound and makes feature

[Claim 11]

As polyester polymerization catalyst, alkali metal, alkaline earth metal or metal and/or metal compound of one, two kinds or more which is chosen is contained from group which consists of those compound the polyester. which is stated in any of Claim 1~9 which is made feature

[Claim 12]

As polyester polymerization catalyst, cobalt or those compound it coexists polyester. which is stated in any of

求項 1~11 のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 13】

ポリエステル重合触媒として、アンチモン化合物をアンチモン原子としてポリエステルに対して 50ppm 以下の量で添加することを特徴とする請求項 1~12 のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 14】

ポリエステル重合触媒として、ゲルマニウム化合物をゲルマニウム原子としてポリエステルに対して 20ppm 以下の量で添加することを特徴とする請求項 1~13 のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 15】

アルミニウムおよびその化合物から選ばれる少なくとも 1 種を金属含有成分として含み、フェノール系化合物から選択される少なくとも一種を含むポリエステル重合触媒を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項 16】

アルミニウムおよびその化合物から選ばれる少なくとも 1 種を金属含有成分として含み、リン化合物から選択される少なくとも一種を含むポリエステル重合触媒を使用することを特徴とする請求項 1~5 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 17】

さらにリン化合物を触媒成分として用いることを特徴とする請求項 15 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 18】

前記リン化合物が、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物である請求項 15 または 16 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 19】

ポリエステル重合触媒として、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物からなる群より選ばれる金属並びにその金属化合物のいずれもを含有していない請求項 15~18 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 20】

Claim 1~11 which is made feature

[Claim 13]

As polyester polymerization catalyst, with antimony compound as antimony atom it adds at the quantity of 50 ppm or less vis-a-vis polyester polyester. which is stated in any of Claim 1~12 which is made feature

[Claim 14]

As polyester polymerization catalyst, with germanium compound as germanium atom it adds at the quantity of 20 ppm or less vis-a-vis polyester polyester. which is stated in any of Claim 1~13 which is made feature

[Claim 15]

polyester polymerization catalyst which includes at least one kind which is selected from the phenol type compound as metal-containing component including at least 1 kind which is chosen from aluminum and its compound, is used manufacturing method. of polyester which is made feature

[Claim 16]

polyester polymerization catalyst which includes at least one kind which is selected from the phosphorus compound as metal-containing component including at least 1 kind which is chosen from aluminum and its compound, is used manufacturing method. of polyester which is stated in any of Claim 1~5 which is made feature

[Claim 17]

Furthermore manufacturing method. of polyester which is stated in Claim 15 which uses phosphorus compound makes feature as catalyst component and

[Claim 18]

Aforementioned phosphorus compound, from group which consists of phosphonic acid compound, phosphinic acid compound, phosphine oxide compound, phosphinic acid compound, phosphinous acid compound, phosphine compound Claim 15 which is a compound of the one, two or more kinds which is chosen or manufacturing method. of polyester which is stated in 16

[Claim 19]

As polyester polymerization catalyst, alkali metal, alkaline earth metal or from group which consists of those compound manufacturing method. of polyester which is stated in any of the Claim 15~18 which does not contain which of metal and metal compound which are chosen

[Claim 20]

請求項 1~14 のいずれかに記載のポリエステルからなることを特徴とするフィルム。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を触媒主成分として用いない新規のポリエステル重合触媒を用いて重合されていることを特徴とするポリエステルに関するものであって、さらに詳しくは、成形に適する固有粘度を有しながら、環状 3 量体、金属触媒成分および金属触媒成分に混じった不純物成分等の含有量が少ないポリエステルおよびその製造方法とそれからなるフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等に代表されるポリエステルは、機械的特性、及び化学的特性に優れており、それぞれのポリエステルの特性に応じて、例えば衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などのフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気・電子部品のケーシング、その他エンジニアリングプラスチック成形品等の広範な分野において使用されている。

【0003】

特に、磁気テープ用、磁気ディスク用、写真用、光学用、セラミックコンデンサー等の離型用等のフィルムにおいてはフィルム中に存在する欠点最終製品の欠陥となるため、欠点のないフィルムが望まれている。

また、飲料缶用のラミネートフィルムや包装用フィルムにおいては、環境面からアンチモンの安全性に対する問題が指摘されている。

【0004】

従来から、ポリエステルの重合時に用いられるポリエステル重合触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。

三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、これを主成分、即ち、実用的な重合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発

film, which consists of polyester which is stated in any of Claim 1~14 and makes feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

Being something regarding polyester where this invention is polymerized the antimony compound or germanium compound as catalyst main component making use of polyester polymerization catalyst of novel which it does not use and makes feature, furthermore for details, while possessing inherent viscosity which is suited for formation, polyester and its manufacturing method where impurity component or other content which blends to cyclic trimer, metal catalyst component and metal catalyst component is little it is something regarding film which then becomes.

[0002]

[Prior Art]

polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), polyester which is represented in the polyethylene naphthalate (PEN) etc is superior in mechanical property, and chemical characteristic is used casing, of bottle, electrical & electronic parts which is a fiber, packing and a for magnetic tape or other film and sheet, hollow molded article of for example clothing and industrial material use according to characteristic of respective polyester, in addition in the engineering plastic formation item or other broad field.

[0003]

Especially, because deficiency which exists in film regarding the for magnetic tape, magnetic disk, for photograph, optics and or other film for ceramic condenser or other mold release becomes defect of final product, film which does not have deficiency is desired.

In addition, problem from environmental aspect for safety of antimony regarding laminating film and packing film for beverage can, is pointed out.

[0004]

From until recently, antimony trioxide is widely used as polyester polymerization catalyst which is used when polymerizing polyester.

antimony trioxide with inexpensive, is catalyst which has catalytic activity which at same time is superior, but when this you use with addition quantity of the extent where main component, namely practical polymerization rate are shown, when polymerizing because metal antimony precipitates, it has

生するという問題点を有している。

また、最近環境面からアンチモンの安全性に対する問題が指摘されている。

このような経緯で、アンチモンを全く含まないか或いはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれている。

【0005】

このような三酸化アンチモンを触媒主成分として得られたポリマーを用い二軸延伸フィルムとする場合、熔融押出し時にフィルターを使用しても、微小な金属アンチモンがフィルターを通り抜け、フィルムのキャスト時に周囲のポリエステルの結晶化を促進するため、二軸延伸後のフィルムには大きな欠点となってしまう問題が解消されなかった。

【0006】

前記の問題を解決する方法として、触媒として三酸化アンチモンを用いて、かつ PET の黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。

例えば、特許第 2666502 号においては、重合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET 中の黒色異物の生成を抑制している。

また、特開平 9-291141 号においては、重合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。

ところが、これらの重合触媒では、結局ポリエステル中のアンチモンの含有量を低減するという目的は達成できない。

【0007】

PET ボトル等の透明性が要求される用途について、アンチモン触媒の有する問題点を解決する方法として、例えば特開平 6-279579 号公報では、アンチモン化合物とリン化合物の使用量比を規定することにより透明性を改良される方法が開示されている。

しかしながら、この方法で得られたポリエステルからの中空成形品は透明性が十分なものとはいえない。

【0008】

possessed problem that the mildew and foreign matter occur in polyester.

In addition, problem recently from environmental aspect for safety of the antimony is pointed out.

With this kind of warp and weft, antimony is not included completely or polyester which does not include antimony as catalyst main component is desired.

[0005]

When it makes biaxially drawn film this kind of antimony trioxide as catalyst main component making use of polymer which it acquires, melt extrusion it did and time using the filter, fine metal antimony passed through filter, in order to promote the crystallization of polyester of periphery at time of cast of film, problem which becomes large deficiency did not cancel in film after biaxial drawing.

[0006]

At same time mildew of PET and attempt which controls occurrence of foreign matter are done making use of antimony trioxide as the method which solves aforementioned problem, as catalyst.

Regarding for example Patent No. 2666502 number, by fact that compound of antimony trioxide and bismuth and selenium is used as polymerization catalyst, formation of the black foreign matter in PET is controled.

In addition, regarding Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-291141 number, when antimony trioxide which contains oxide of sodium and iron as polymerization catalyst is used, precipitation of metal antimony is controled has expressed.

However, with these polymerization catalyst, it cannot achieve objective that decreases content of antimony in polyester after all.

[0007]

As method which solves problem which antimony catalyst has concerning the application where PET bottle or other transparency is required, with for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-279579 disclosure, is improved the method which has been disclosed transparency by stipulating used proportion of antimony compound and phosphorus compound.

But, hollow molded article from polyester which is acquired with this method any sufficient things cannot call transparency.

[0008]

また、特開平 10-36495 号公報には、三酸化アンチモン、リン酸およびスルホン酸化合物を使用した透明性に優れたポリエステルの連続製造法が開示されている。

しかしながら、このような方法で得られたポリエステルは熱安定性が悪く、得られた中空成形品のアセトアルデヒド含量が高くなるという問題を有している。

【0009】

三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒に代わる重合触媒の検討も行われており、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは、溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

【0010】

このような、チタン化合物を重合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭 55-116722 号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。

また、特開平 8-73581 号によると、重合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。

ところが、これらの技術では、テトラアルコキシチタネートを重合触媒として用いたときの PET の着色は低減されるものの、PET の熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

【0011】

チタン化合物を触媒として用いて重合したポリエステルの溶融成形時の熱劣化を抑制する他の試みとして、例えば、特開平 10-259296 号では、チタン化合物を触媒としてポリエステルを重合した後にリン系化合物を添加する方法が開示されている。

しかし、重合後のポリマーに添加剤を効果的に混ぜ込むことは技術的に困難であるばかりでなく、コストアップにもつながり実用化されていないのが現状である。

【0012】

In addition, continuous manufacturing method of polyester which is superior in transparency which uses antimony trioxide, phosphoric acid and sulfonic acid chemical compound is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-36495 disclosure.

But, it has possessed problem that polyester which is acquired with this kind of method thermal stability becomes bad, acetaldehyde content of hollow molded article which is acquired high.

【0009】

Also examination of polymerization catalyst which is substituted to antimony trioxide or other antimony-based catalyst is done, titanium compound and tin compound which are represented in the tetra alkoxy titanate have been proposed already, but polyester which is produced making use of these, it is easy to receive thermal degradation at time of melt molding, it possesses problem that in addition polyester colors considerably.

【0010】

When this kind of, titanium compound using as polymerization catalyst, with for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-116722 number, method which is used simultaneously with cobalt salt and the calcium salt has been proposed tetra alkoxy titanate as attempt which overcomes the problem.

In addition, as polymerization catalyst tetra alkoxy titanate is used simultaneously with the cobalt compound with Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-73581 number, method which at same time uses the fluorescent whitener is proposed.

However, with these technology, when tetra alkoxy titanate using as polymerization catalyst, as for coloration of PET although it is decreased, as for controlling thermal decomposition of PET in effective it is not achieved.

【0011】

With for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-259296 number, after polymerizing polyester with titanium compound as catalyst, method which adds phosphorus type compound is disclosed as other attempt which controls thermal degradation at time of melt molding of polyester which was polymerized titanium compound as catalyst using.

But, fact that mixing additive into effective in polymer after polymerizing not only it is difficult, is connected to technically even in cost increase and is not utilized is present state.

【0012】

アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。

アルミニウム化合物の中でも、アルミニウムのキレート化合物は他のアルミニウム化合物に比べて重合触媒として高い触媒活性を有することが報告されているが、上述のアンチモン化合物やチタン化合物と比べると十分な触媒活性を有しているとは言えず、しかもアルミニウム化合物を触媒として用いて長時間を要して重合したポリエステルは熱安定性に劣るという問題点があった。

【0013】

アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物を添加して十分な触媒活性を有するポリエステル重合触媒とする技術も公知である。

かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、このアルカリ金属化合物を併用した触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするときそれらの添加量が多く必要であり、その結果、得られたポリエステル重合体中のアルカリ金属化合物に起因して、少なくとも以下のいずれかの問題を生じる。

【0014】

1) 異物量が多くなり、繊維に使用したときには製糸性や糸物性が、またフィルムに使用したときはフィルム物性などが悪化する。

2) ポリエステル重合体の耐加水分解性が低下し、また異物発生により透明性が低下する。

3) ポリエステル重合体の色調の不良、即ち重合体が黄色く着色する現象が発生し、フィルムや中空ボトル等に使用したときに、成形品の色調が悪化するという問題が発生する。

4) 熔融して成形品を製造する際のフィルター圧が異物の目詰まりによって上昇し、生産性も低下する。

【0015】

アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有しかつ前記の問題を有しないポリエステルを与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

aluminum compound is inferior to catalytic activity generally, it is known .

chelate compound of aluminum has high catalytic activity even in aluminum compound as the polymerization catalyst in comparison with other aluminum compound, it is reported , butwhen you compare with above-mentioned antimony compound and titanium compound, it haspossessed sufficient catalytic activity with not be able to say, requiring lengthy furthermore as catalyst using aluminum compound, as for polyester which youpolymerized there was a problem that is inferior to thermal stability.

[0013]

Adding alkali metal chemical compound to aluminum compound, also technology whichit makes polyester polymerization catalyst which possesses sufficient catalytic activity is public knowledge.

When catalyst of this public knowledge is used, polyester which is superior in thermal stability is acquired, but catalyst which jointly uses this alkali metal chemical compound, when it tries to obtain practical catalytic activity those addition quantity to bemany being necessary, as a result, originating in alkali metal chemicalcompound in polyester which is acquired, causes problem of any below at least.

[0014]

1) amount of foreign matter becomes many, when using for fiber, when yarn producing behavior and yarn property, in addition using for film, film property etcdeteriorates.

2) hydrolysis resistance of polyester decreases, transparency decreases in additionwith foreign matter generation .

3) For deficiency、 of color of polyester namely phenomena which the polymer colors to yellow to occur, when film and hollow bottle etc uses, problem that occurs color of molded article deteriorates.

4) Melting, when producing molded article, filter pressure rises with clogging of foreign matter, also productivity decreases.

[0015]

germanium compound has been utilized already catalytic activity which is superior otherthan antimony compound as catalyst which gives polyester which does notpossess possessing and aforementioned problem,, but as for this catalyst is a expensive very, problem that and, While polymerizing from reaction system to distill it damages easily toooutside and catalyst concentration of reaction system changes and there is a problem inhaving possessed problem that control of polymerization becomesdifficult, using as catalyst main component.

【0016】

また、ポリエステル溶融成形時の熱劣化を抑制する方法として、ポリエステルから触媒を除去する方法も挙げられる。

ポリエステルから触媒を除去する方法としては、例えば特開平 10-251394 号公報には、酸性物質の存在下にポリエステル樹脂と超臨界流体である抽出剤とを接触させる方法が開示されている。

しかし、このような超臨界流体を用いる方法は技術的に困難である上に製品のコストアップにもつながるので好ましくない。

【0017】

以上のような経緯で、アンチモンおよびゲルマニウム以外の金属成分を触媒の主たる金属成分として用いたポリエステルが望まれている。

【0018】

次に、ポリエステル中の環状 3 量体によって引き起こされる問題点について、説明する。

通常、ポリエステルはオキシカルボン酸成分またはジカルボン酸成分とグリコール成分とから重合反応により製造される線状ポリマーであるが、例えば、D. R. Cooper and J. A. Semlyen, Polymer, 14, 185-192(1973)などに記載のように、従来から公知のポリエステルは、数%の環状 3 量体含有している。

【0019】

このような環状 3 量体は、得られるポリエステルから成形されるフィルム、シート、ボトルなどの表面に析出し、表面肌の荒れや白化を引き起こし、商品価値が低下する。

ボトルなどの容器においては、環状 3 量体が容器の内壁にも析出するおそれがあり、環状 3 量体が内容物へ溶出した場合には、異臭、味の変化などが起こり、問題である。

さらに、得られるフィルムをレトルト食品の包装用として使用する場合には、高温・高圧処理(レトルト処理)を行うため、フィルム表面の白化が起こり、フィルムへの印刷も困難となり、商品価値が低下する。

さらにまた、環状 3 量体は、ポリエステルの成形工程および加工工程において、金型やノズル類の内壁を汚染するため、用いた金型やノズル類の清掃および交換頻度が増加する。

【0020】

【0016】

In addition, also method which removes catalyst from polyester as method which controls thermal degradation at time of melt molding of the polyester, is listed.

method which contacts has been disclosed extraction agent which is a polyester resin and a supercritical fluid under existing of acidic substance in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-251394 disclosure as method which removes catalyst from polyester.

But, because method which uses this kind of supercritical fluid in addition to being difficult in technically, is connected to also cost increase of the product it is not desirable.

【0017】

Like above with warp and weft, polyester which uses metal component other than antimony and germanium as main metal component of catalyst is desired.

【0018】

Next, you explain concerning problem which is caused with cyclic trimer in polyester.

Usually, polyester is linear state polymer which is produced from hydroxycarboxylic acid component or dicarboxylic acid component and glycol component by polymerization reaction, but as for example D. R. Cooper and J. A. Semlyen, Polymer (0032 - 3861, POLMAG), stated in 14, 185 - 192 (1973) etc, polyester of public knowledge number % contains cyclic trimer from until recently.

【0019】

It precipitates this kind of cyclic trimer, to film, sheet, bottle or other surface which forms from the polyester which is acquired, causes roughness and whitening of the surface skin, commercial value decreases.

Regarding bottle or other container, cyclic trimer there is a possibility of precipitating even to inside wall of container, when cyclic trimer it liquates to the contents, change etc of unusual odor, taste happens, it is a problem.

Furthermore, when film which is acquired you use, as packing of retort food in order to do high temperature * high pressure process (retort treatment), whitening of film surface happens, also printing to film becomes difficult, commercial value decreases.

Furthermore and, as for cyclic trimer, in order to pollute inside wall of mold and nozzles in molding step and fabrication process of polyester, the cleaning and exchange frequency of mold and nozzles which are used increase.

【0020】

ポリエステルから繊維類を得る場合も同様に、得られる繊維類の表面に、環状3量体が溶出するおそれがある。

このような繊維類を得る際に用いる撚糸機や仮より機、あるいは得られた繊維類を染色する際に用いる染色機への環状3量体の付着は、得られる繊維類の品質の低下、使用する機械の清掃頻度の増加などを引き起こす。

さらに、環状3量体を含有するポリエステルから得られる繊維、フィルム、シートなどは、機械的強度が不十分である。

【0021】

ポリエステル中の環状3量体の含有量を減少させる方法として、例えば、特開昭 51-48505 号公報および特開昭 53-101092 号公報には、重合反応により得られる粗製ポリエステルの減圧条件下または不活性ガス流通下で、180 deg C から該ポリエステルの融点までの温度で加熱処理する固相重合法が開示されている。

これらの公報においては、この方法により、通常、ポリエチレンテレフタレートに含まれている1.3~1.7重量%の環状3量体を0.5重量%以下に減少できることが開示されている。

しかし、このような固相重合法においては、上記のように環状3量体のポリエステル中の含有量は、減少させることができるが、同時に上記粗製ポリエステルの重合反応も進行し、得られるポリエステルの重合度が高くなる。

ポリエステルの重合度が高くなると、成形する際に熔融時のポリエステルの粘度が上昇し、そのため、押し出し成形を行う際の負荷が大きくなったり、剪断発熱によりポリエステルの温度が上昇し、熱分解を起こしたりする。

【0022】

このような問題を解決するために、特公昭 62-49294 号公報には、不活性ガスの流量を1~500 リットル/kg・時間に調整する方法が開示されて特公昭 62-49295 号公報には、固相重合時の減圧度を15~300mmHgに調整する方法が開示されている。

しかし、これらの方法においては、得られるポリエステルの重合度の変動したり、着色や熱劣化が生じたりするため、一定品質のポリエステルの製造は困難である。

When fibers is obtained from polyester, in same way, in the surface of fibers which is acquired, there is a possibility cyclic trimer liquating.

When twister and false twist machine, which are used occasion where this kind of fibers is obtained or dyeing fibers which is acquired, deposit of cyclic trimer to dyeing machine which is used causes increase etc of cleaning frequency of machine which it decreases and uses of quality of fibers which is acquired.

Furthermore, as for fiber, film, sheet etc which is acquired from polyester which contains cyclic trimer, mechanical strength is unsatisfactory.

【0021】

In for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 51-48505 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Showa 53-101092 disclosure, under vacuum condition or under inert gas passage, from 180 deg C solid phase polymerization which heat treatment is done has been disclosed crude polyester which is acquired by polymerization reaction with temperature to melting point of said polyester as method which decreases content of cyclic trimer in polyester.

Regarding these disclosure, cyclic trimer of 1.3 - 1.7 weight% which usually, are included in polyethylene terephthalate by this method, is disclosed can be decreased to 0.5 weight % or less.

But, regarding this kind of solid phase polymerization, as description above it can decrease content in polyester of cyclic trimer,, but it advances also polymerization reaction of above-mentioned crude polyester simultaneously, degree of polymerization of polyester which is acquired becomes high.

When degree of polymerization of polyester high it becomes when, forming, viscosity of polyester when melting rises, because of that, case where the extrusion molding is done load becomes large, temperature of polyester rises with shear heat emission, thermal decomposition happens.

【0022】

In order to solve this kind of problem, in Japan Examined Patent Publication Sho 62-49294 disclosure, method which adjusts flow of inert gas 1 - 500 liter/kg * hours being disclosed, method which adjusts degree of vacuum at time of solid phase polymerization 15 - 300 mmHg is disclosed in Japan Examined Patent Publication Sho 62-49295 disclosure.

But, regarding to these method, because degree of polymerization of polyester which is acquired fluctuates, coloration and thermal degradation occur, production of the polyester of constant quality is difficult.

【0023】

さらに、特開昭 56-118420 号公報には、水の共存下で、140 deg C から得られるポリエステル融点までの温度で加熱処理を行うことにより、環状 3 量体を選択的に加水分解し、ポリエステル中の環状 3 量体を 1 重量%以下とする方法が開示されている。

しかし、この方法では、ポリエステル自体の加水分解により、重合度が低下し、ポリエステルの固有粘度が低下し、成形不良などの問題が生じる。

【0024】

また、近年増加傾向にある容器の内面にポリエステルフィルムをラミネートして使用するケースでは、直接ポリエステルフィルムと内容物が接触することで、環状 3 量体だけでなく、ポリエステル中に溶解する金属触媒成分によって内容物の品質の変化が認められるケース、たとえば飲料や食品の味の変化(以下、味特性と記載する)などは内容物の商品としての価値を下げることから問題となる場合がある。

そのため、フィルム中の金属触媒成分および金属触媒成分に混入している不純物成分をできるだけ少量化したいという要求も高まりつつあり、フィルムに要求される特性の一つとして取り上げられている。

【0025】

たとえば、特開平 9-241361 号公報では、触媒金属、リンの含有量を特定の範囲として味特性、生産性の両立を図ろうとしているが、環状 3 量体が味特性に与える影響に付いては述べられていない。

特公昭 37-6142 号公報に記載されるような溶融ポリマーフィルムを静電印加キャストする方法では、ポリエステル中に十分な金属量、リン量が必要であるため、味特性の確保、特に長期保存性、金属触媒成分の低減という点では十分とは言えなかった。

また、金属触媒成分および金属触媒成分に混じった不純物成分の混入をできるだけ少なくするという点でも不十分であった。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

Furthermore, under coexisting of water, cyclic trimer selectively hydrolysis is done in Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-118420 disclosure by doing heat treatment with temperature to melting point of polyester which is acquired from 140 deg C, method which designates cyclic trimer in polyester as 1 weight % or less is disclosed.

But, with this method, degree of polymerization decreases with hydrolysis of polyester itself, inherent viscosity of polyester decreases, molding deficiency or other problem occurs.

【0024】

In addition, laminating polyester film in inside surface of container which recently is in increase tendency with case which you use, by fact that directly polyester film and contents contact, not only a cyclic trimer, There are times when it becomes problem from fact that value as for change (Below, taste characteristic it states.) etc of taste of case, for example beverage or food where it can recognize change of quality of contents with metal catalyst component which is melted in polyester as product of contents is lowered.

Because of that, also request where to trace you want to convert impurity component which has been mixed to metal catalyst component and metal catalyst component in film as much as possible is increasing, is picked up as one of characteristic which is required to film.

【0025】

But with for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-241361 disclosure, it has been about to assure both achievements of taste characteristic, productivity with content of catalyst metal, phosphorus as specific range, being attached to influence which cyclic trimer gives to taste characteristic being expressed, it is not.

With method which kind of molten polymer film which is stated in Japan Examined Patent Publication Sho 37-6142 disclosure electrostatic pinning cast is done, because sufficient amount of metal, amount of phosphorus is necessary in polyester, the fully you could not call with point, guaranty of taste characteristic and decrease of especially long term storage property, metal catalyst component.

In addition, it was a insufficient even in point that it decreases the mixture of impurity component which blends to metal catalyst component and metal catalyst component as much as possible.

【0026】

【Problems to be Solved by the Invention】

本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解決するところにあり、成形に適する固有粘度を有しながら、環状 3 量体、金属触媒成分および金属触媒成分に混じった不純物成分等の含有量が少ないポリエステルおよびその製造方法とそれからなるフィルムを提供することにある。

【0027】

【課題を解決するための手段】

本発明の筆者らは、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物以外の新規の重合触媒を用いて製造されたポリエステルおよびその製造方法によって、前記目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0028】

すなわち、本発明の要旨は次の通りである。

(1) 実質的にアンチモン化合物及びゲルマニウム化合物を重合触媒として用いることなく重合されたポリエステルであって、固有粘度 0.70 (dl/g) 以下かつ環状 3 量体の含有量が 0.60 重量%以下のポリエステルおよびその製造方法とそれからなるフィルム。

【0029】

(2) 実質的にゲルマニウム化合物を重合触媒として用いることなく重合されたポリエステルであって、ポリエステル中に溶解する全金属元素量が 0.015 重量%以下であって、下記式[1]で表される環状 3 量体量の関係を満たすことを特徴とするポリエステルおよびその製造方法とそれからなるフィルム。

$$[1] 0 \leq \Delta CT \leq 0.80$$

前記式中、 ΔCT はポリエステルが元々含有する環状 3 量体と該ポリエステルのガラス試験管に入れ 130 deg C で 12 時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で温度 230 で、8 時間加熱処理した後の環状 3 量体とから、下記計算式を用いて求められる。

$$\Delta CT = [CT]_i - [CT]_f$$

ここに $[CT]_i$ および $[CT]_f$ はそれぞれ前記加熱処理前と加熱処理後の環状 3 量体重量%を指す。

【0030】

【発明の実施の形態】

本発明は、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、

While as for objective of this invention, there being about problem of Prior Art which was inscribed is solved, possessing inherent viscosity which issued for formation, polyester and its manufacturing method where impurity component or other content which blends to cyclic trimer, metal catalyst component and metal catalyst component is little it is to offer film which then becomes.

【0027】

[Means to Solve the Problems]

With polyester and its manufacturing method which are produced making use of the polymerization catalyst of novel other than antimony compound or germanium compound, the aforementioned objective can achieve writer and others of this invention, to discover, it arrived in this invention.

【0028】

gist of namely, this invention is as follows.

(1) substantial with polyester which was polymerized antimony compound or germanium compound as polymerization catalyst without using, below inherent viscosity 0.70 (dl/g) and content of cyclic trimer polyester and its manufacturing method of 0.60 weight % or less film, which then becomes

【0029】

(2) substantially with polyester which was polymerized germanium compound as polymerization catalyst without using, total metal element quantity which is melted in polyester being 0.015 weight % or less, polyester and its manufacturing method which satisfy the relationship of cyclic trimer amount which is displayed with below-mentioned Formula [1] and make feature film. which then becomes

$$[1] 0 \leq \Delta CT \leq 0.80$$

In aforementioned Formula, the ΔCT inserts cyclic trimer amount and the said polyester which polyester contains originally in glass test tube and with 130 deg C 12 hours vacuum drying after doing, with temperature 230, is sought under no passage nitrogen atmosphere 8-hour heat treatment after doing, from cyclic trimer amount, making use of the below-mentioned computational formula.

$$\Delta CT = [CT]_i - [CT]_f$$

$[CT]_i$ and $[CT]_f$ points to cyclic trimer amount weight% before respectively description above heat treatment and after heat treatment here.

【0030】

[Embodiment of the Invention]

this invention is something which offers manufacturing

合物を含有しない新規の重合触媒を用いて製造されたポリエステルおよびアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物を含有しない新規の重合触媒を用いたポリエステルの製造方法並びに前記ポリエステルからなるフィルムを提供するものである。

【0031】

本発明のポリエステルの固有粘度は、0.70dl/g以下であることが必要である。

固有粘度が 0.70dl/g を越える場合には、例えば、製膜時に熔融樹脂の剪断発熱により温度が上昇したり、製膜温度を高く設定しなければならなかったり、製膜に余分な時間がかかったりする。

その結果、熱劣化によりフィルムの品質が低下したり、フィルム表面に環状 3 量体が再生成したりするおそれがあるので好ましくない。

固有粘度はさらに好ましくは、0.50~0.70dl/gであり、0.60~0.70dl/g であることが特に好ましい。

固有粘度が 0.5dl/g 未満である場合には、紡糸する際に糸切れが生じたり、製膜する際に膜が破れたり、成形体を成形する際に破損を生じたりする場合がある。

【0032】

本発明のポリエステル中に溶解する全金属元素量は、例えば味特性を良好とする上で、0.015重量%以下であることが必要である。

さらに好ましくは、0.013 重量%であり、味特性を極めて良好とする上では、0.010 重量%以下であることが特に好ましい。

ここで、本発明のポリエステル中に溶解する全金属元素量とは、ポリエステル中に存在する全金属元素量のうち、ポリエステル中の不溶(不活性粒子中に含まれる金属元素量を含む)金属元素量を除去した、残りの全金属元素量のことである。

これらのポリエステル中に溶解する金属元素を構成する成分としては、例えば、ポリエステル中に残存する触媒金属元素、静電密着性を付与するために加えられたアルカリ金属、アルカリ土類金属等が挙げられるが、その限りではない。

また、ポリエステル中に溶解する金属元素の形態としては、ポリエステルのカルボキシル基末端となっても、ポリマーの骨格中に取りこまれていても、低分子化合物の金属塩等であっても構わない。

method of polyester which uses polymerization catalyst of novel which does not contain polyester or antimony compound, germanium compound which are produced making use of polymerization catalyst of novel which does not contain antimony compound, germanium compound and film which consists of aforementioned polyester.

[0031]

inherent viscosity of polyester of this invention is 0.70 dl/g or less, it is necessary.

When inherent viscosity exceeds 0.70 dl/g, temperature rises at time of the for example film manufacture with shear heat emission of molten resin, film manufacture temperature must be set highly, り, excess time is required for film manufacture.

As a result, quality of film decreases with thermal degradation, because cyclic trimer regeneration is a possibility of doing in film surface, it is not desirable.

inherent viscosity furthermore with preferably, 0.50~0.70 dl/g, is 0.60 - 0.70 dl/g, especially it is desirable.

When inherent viscosity is under 0.5 dl/g, when yarn-spinning doing, yarn break occurs, when when film manufacture doing, film tears, molded article forming there are times when breakage is caused.

[0032]

total metal element quantity which is melted in polyester of this invention when making for example taste characteristic satisfactory, is 0.015 weight % or less, it is necessary.

Furthermore with preferably, 0.013 wt%, when quite making taste characteristic satisfactory, they are 0.010 weight % or less, especially it is desirable.

Here, total metal element quantity which is melted in polyester of the this invention, insoluble (metal element quantity which is included in inactive particle is included.) metal element quantity among total metal element quantities which exist in polyester and in polyester was removed, it is the remaining total metal element quantity.

You can list alkali metal, alkaline earth metal etc which, is added in order to grant catalyst metal element, electrostatic pinning behavior which remains in for example polyester as component which forms metal element which is melted in polyester of these, but it is not limit.

In addition, having become carboxyl endgroup of polyester as form of the metal element which is melted in polyester, even when, being taken in in the skeleton of polymer, it does not care even with metal salt etc of the low-molecular weight compound.

なお、不溶金属を除去する方法としては、例えばポリエステルを 80~100 deg C に熱したオルソクロロフェノールに溶解させ、遠心分離操作を行い、不溶粒子を取り除き、溶液中のポリマーを析出した後に蛍光 X 線分析を行う等の方法がある。

【0033】

本発明のポリエステル中の環状 3 量体含有量は、0.60 重量%以下であることが必要である。

環状 3 量体含有量が 0.60 重量%を越える場合には、環状 3 量体析出によって起こる種々の問題、例えば、製品表面肌の荒れや白化、製品表面への印刷困難、食品等の内容物への溶出、金型やノズル類の内壁の汚染、製品の機械強度不足等の問題がより顕著になるので好ましくない。

環状 3 量体含有量は、さらに好ましくは 0.55 重量%以下であり、特に好ましくは 0.50 重量%以下である。

しかし、本発明では、ポリエステル中の環状 3 量体含有量が、0.60 重量%以下であれば、環状 3 量体含有量を減少させる方法は限定されない。

例えば、本発明でいう加熱処理方法を用いても良いし、一般的にいう固相重合方法、熱水などで触媒を失活させる方法を使っても構わない。

【0034】

また、本発明のポリエステルは下記式[1]で表される環状 3 量体量の関係を満たすことが必要である。

$$[1] 0 \leq \Delta CT \leq 0.80$$

前記式中、 ΔCT はポリエステルが元々含有する環状 3 量体量と該ポリエステルのガラス試験管に入れ 130 deg C で 12 時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で温度 230 deg C で、8 時間加熱処理した後の環状 3 量体量から、下記計算式を用いて求められる。

$$\Delta CT = [CT]_i - [CT]_f$$

$[CT]_i$ および $[CT]_f$ はそれぞれ前記加熱処理前と加熱処理後の環状 3 量体量(重量%)を指す。

【0035】

非流通窒素雰囲気とは、流通しない窒素雰囲気を意味し、例えば、レジンチップを入れたガラ

Furthermore, melting in ortho-chlorophenol which heated for example polyester to 80 - 100 deg C as method which removes insoluble metal, after it did centrifugal fractionation operation, removed insoluble particle, precipitating polymer in solution there is a or other method which does fluorescence x-ray analysis.

【0033】

cyclic trimer content in polyester of this invention is 0.60 weight % or less, it is necessary.

When cyclic trimer content exceeds 0.60 weight%, because mechanical strength insufficient or other problem of pollution and product of inside wall of of roughness of the various problem, for example product surface skin which happens with cyclic trimer precipitation and printing difficulty to whitening, product surface, liquation, mold and nozzles to foodstuff or other contents becomes more remarkable it is not desirable.

cyclic trimer content, furthermore with preferably 0.55 weight % or less, is particularly preferably 0.50 weight % or less.

But, if with this invention, cyclic trimer content in polyester, is 0.60 weight % or less, the method which decreases cyclic trimer content is not limited.

Making use of heat treatment method of as it is called in for example this invention it is well solid phase polymerization method and generally of saying. It is possible to use method which with such as hot water catalyst the inactivation is done.

【0034】

In addition, polyester of this invention satisfies relationship of the cyclic trimer amount which is displayed with below-mentioned Formula [1], it is necessary.

$$[1] 0 \leq \Delta CT \leq 0.80$$

In aforementioned Formula, the ΔCT inserts cyclic trimer amount and the said polyester which polyester contains originally in glass test tube and with 130 deg C 12 hours vacuum drying after doing, with temperature 230 deg C, is sought under no passage nitrogen atmosphere 8 -hour heat treatment after doing, from cyclic trimer amount, making use of the below-mentioned computational formula.

$$\Delta CT = [CT]_i - [CT]_f$$

$[CT]_i$ and $[CT]_f$ points to cyclic trimer amount (weight%) before respective description above heat treatment and after heat treatment.

【0035】

After no passage nitrogen atmosphere, it meant nitrogen atmosphere which does not circulate, connected glass test tube

ス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を 5 回以上繰り返した後に 100Torr となるように窒素を封入して封管した状態である。

【0036】

かかる構成のポリエステルの使用により、環状 3 量体に起因する種々の問題を軽減したフィルム、ボトル、繊維等の成形品が与えられる。

【0037】

ΔCT は $0 \leq \Delta CT \leq 0.80$ の範囲であることが必要である。

ΔCT が 0 未満であると、熱処理によって環状 3 量体が増えたことになり、もともとのポリエステルもしくは成形体に含まれる 3 量体の量が平衡量よりも少ないことになり、本発明の技術では達成できない。

また、 ΔCT が 0.80 を超える場合、もともとのポリエステルもしくは成形体に含まれる環状 3 量体が多いため、本発明の目的を果たせない。

ΔCT の範囲は $0.20 \leq \Delta CT \leq 0.80$ であることがより好ましく、 $0.40 \leq \Delta CT \leq 0.80$ であることが特に好ましい。

【0038】

本発明において、加熱処理温度とは、180 deg C 以上該ポリエステルの融点以下の温度である。

通常のポリエチレンテレフタレートについては、好ましくは 190 deg C~260 deg C 以下、特に好ましくは 200 deg C 以上 250 deg C 以下である。

加熱処理温度が 180 deg C 未満の場合には、該ポリエステル中の環状 3 量体の減少速度が小さく好ましくない。

加熱処理温度がポリエステルの融点を越える温度の場合には、ポリエステルが融解してしまい、加熱処理を行っても環状 3 量体が減少しなくなるばかりか、接着が起こるため、得られるポリエステルを加熱処理装置から取り出すことが困難となり、また、成形操作も困難となる。

【0039】

本発明において、加熱処理時間は、2 時間以上が必要である。

通常、2 時間以上 60 時間が好ましく、さらに好ましくは 2 時間以上 40 時間である。

which inserted for example resin chip to vacuum line, in order 5-time or greater repeating vacuum and nitrogen enclosure, to become 100 Torr, enclosing nitrogen, it is a state which tube sealing is done.

【0036】

With use of polyester of this constitution, it can give film, bottle, fiber or other molded article which lightens various problem which originates in cyclic trimer.

【0037】

The:de CT 0 \leq is range of the:de CT ≤ 0.80 , it is necessary .

When the:de CT is under 0, it is decided that cyclic trimer increased with thermal processing, originally polyester or quantity of trimer which is included in molded article it becomes little especially in comparison with equilibrium amount, cannot achieve with technology of this invention.

In addition, when the:de CT exceeds 0.80, because originally polyester or cyclic trimer which is included in molded article are many, objective of this invention cannot be carried out.

Range of the:de CT $0.20 \leq$ is the:de CT ≤ 0.80 , it is more desirable, $0.40 \leq$ it is a:de CT ≤ 0.80 , especially it is desirable .

【0038】

Regarding to this invention, heat treatment temperature is temperature of melting point or lower of 180 deg C or greater said polyester.

Concerning conventional polyethylene terephthalate, it is below preferably 190 deg C~260 deg C and below particularly preferably 200 deg C or greater 250 deg C.

When heat treatment temperature is under 180 deg C, reduction rate of cyclic trimer in said polyester is not desirable small.

When it is a temperature where heat treatment temperature exceeds melting point of the polyester, polyester melts, heat treatment is done and cyclic trimer not only stopping decreasing, because glueing happens, polyester which is acquired is removed from heat treatment device, becomes difficult, in addition, also forming operation becomes difficult.

【0039】

Regarding to this invention, as for heat treatment time, 2 hours or more are necessary.

Usually, 2 hours or more 60 hour are desirable, furthermore it is a preferably 2 hours or more 40 hour.

2時間未満の場合には、環状3量体が十分に減少せず、60時間を越える場合には、該ポリエステル中の環状3量体の減少速度が小さく、逆に熱劣化などの問題が生じるおそれがある。

【0040】

本発明においては、加熱処理の雰囲気が重要である。

ポリエステルは酸素および水分により酸化分解や加水分解が生じやすいため、雰囲気中の酸素および水分を抑制する必要がある。

雰囲気中の水分率としては1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは400ppm以下である。

雰囲気中の水分量が1000ppmを越えると、環状3量体は減少するものの、同時にポリエステルが加水分解し、得られるポリマーの固有粘度が低下するので好ましくない。

しかしながら、水分量は1ppm以下にしないことがより好ましい。

なぜならば、水分量が1ppm以下の場合には、不活性ガスの純度を高めるために工程が複雑になる。

また、酸素濃度は1000ppm以下、好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下、最も好ましくは50ppm以下である。

酸素濃度が1000ppmを超える場合には、ポリエステルの劣化が生じる。

【0041】

本発明中の加熱処理で用いられる不活性ガスとしては、本発明において得られるポリエステルに対して不活性なガスを用いることが好ましく、例えば、窒素ガス、炭酸ガス、ヘリウムガスなどが挙げられる。

特に、窒素ガスが安価であるため好ましい。

【0042】

本発明の加熱処理において、その雰囲気は不活性ガス雰囲気であれば、不活性ガス非流通下の加圧、常圧、減圧下いずれも選ぶことができ、不活性ガス流通下であっても構わない。

実質的に不活性ガス非流通下で加熱処理を行う場合、加熱処理槽内を前記した不活性ガスによって微加圧状態にしてポリエステルの加熱処理することが好ましい。

When it is under 2 hours, cyclic trimer does not decrease to satisfactory, when it exceeds 60 hour, reduction rate of cyclic trimer in said polyester is small, there is a possibility thermal degradation or other problem occurring conversely.

【0040】

Regarding to this invention, atmosphere of heat treatment is important.

As for polyester oxidative decomposition and hydrolysis to occur damage easily with oxygen and moisture, oxygen in atmosphere and is necessary to control moisture.

1000 ppm or less, more preferably 500 ppm or less, furthermore it is preferably 400 ppm or less as moisture regain in atmosphere.

When water content in atmosphere exceeds 1000 ppm, although it decreases, polyester hydrolysis to do cyclic trimer simultaneously, because inherent viscosity of polymer which is acquired decreases it is not desirable.

But, it does not designate water content as 1 ppm or less, it is more desirable.

Because, when water content is 1 ppm or less, in order to raise purity of the inert gas step becomes complicated.

In addition, oxygen concentration 1000 ppm or less, preferably 500 ppm or less, furthermore is preferably 100 ppm or less, most preferably 50 ppm or less.

When oxygen concentration exceeds 1000 ppm, deterioration of polyester occurs.

【0041】

Regarding to this invention as inert gas which is used with heat treatment in this invention, it uses inert gas, vis-a-vis polyester which is acquired it is desirable, can list for example nitrogen gas, carbon dioxide gas, helium gas etc.

Especially, because nitrogen gas is inexpensive, it is desirable.

【0042】

In heat treatment of this invention, atmosphere if it is a inert gas atmosphere, pressurization under inert gas no passage, chooses in each case under ambient pressure, vacuum, it is possible, does not care even under inert gas passage.

When substantially heat treatment is done under inert gas no passage, polyester the heat treatment is done with inert gas which heat treatment inside tank before was inscribed putting in fine added pressure state, it is desirable.

また、実質的に不活性ガス流通下で加熱処理を行う場合、本発明のポリエステルを製造する際に用いたグリコール成分を含有することが好ましい。

またその場合、不活性気体の流量は、ポリエステルの固有粘度と密接な関係があるので、含まれるグリコールの濃度および所望のポリエステルの固有粘度、加熱処理温度などに応じて適宜選択されるべきである。

[0043]

本発明の加熱処理において、操作を行う装置としては、上記ポリエステルと不活性ガスを均一に接触し得る装置が望ましい。

このような加熱処理装置としては、例えば、静置型乾燥機、回転型乾燥機、流動床型乾燥機、攪拌翼を有する乾燥機、ガラス試験管などが挙げられる。

[0044]

本発明の加熱処理では、不活性ガスの流通下で処理を行えば、色調が良好であり(黄色味を帯びることなく)、分解によるアセトアルデヒドなどの刺激臭がないポリエステル組成物を得ることができる。

[0045]

本発明で用いる重合触媒は、アルミニウム化合物と、リン化合物またはフェノール系化合物、特にフェノール部を同一分子内に有するリン化合物とからなる物であって、重合触媒を構成するアルミニウムないしアルミニウム化合物としては、金属アルミニウムのほか、公知のアルミニウム化合物は限定なく使用できる。

アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム n-プロポキサイド、アルミニウム iso-プロポキサイド、アルミニウム n-ブトキサイド、アルミニウム t-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウム

In addition, when substantially heat treatment is done under inert gas passage, when producing polyester of this invention, glycol component which is used is contained is desirable.

In addition in that case, because flow of inert gas is a inherent viscosity and a intimate relation of polyester, it is good to be selected appropriately according to concentration of glycol which is included and inherent viscosity, heat treatment temperature etc of desired polyester.

[0043]

Above-mentioned polyester and inert gas equipment which can contact uniform is desirable in heat treatment of this invention, as equipment which operates.

As this kind of heat treatment device, you can list dryer, glass test tube etc which possesses for example stationary dryer, rotating dryer, fluidized bed dryer, agitation blade.

[0044]

If with heat treatment of this invention, it treats under circulating of the inert gas, color being satisfactory, (Without having yellowness), polyester composition which does not have acetaldehyde or other pungent odor with disassembly can be acquired.

[0045]

Other than metal aluminum, you can use aluminum compound of public knowledge without limitation as for polymerization catalyst which is used with this invention, aluminum compound and being something which consists of phosphorus compound which possesses the phosphorus compound or phenol type compound, especially phenol section inside same molecule, as aluminum or aluminum compound which forms polymerization catalyst.

As aluminum compound, concretely, aluminum alkoxide, aluminum acetylacetonate, aluminum acetyl acetate, aluminum ethyl aceto acetate, aluminum ethyl aceto acetate di iso-propoxide or other aluminum chelate compound, trimethyl aluminum, triethyl aluminum or other organo-aluminum compound and these partially hydrolyzed product, aluminum oxide etc such as aluminum formate, aluminum acetate, basic aluminum acetate, propanoic acid aluminum, oxalic acid aluminum, aluminum acrylate, aluminum laurate, aluminum stearate, aluminum benzoate, trichloroacetic acid aluminum and aluminum lactate, aluminum citrate, aluminum salicylate or other carbonate, aluminum chloride, aluminum hydroxide, hydroxide aluminum chloride, aluminum carbonate, aluminum phosphate, phosphonic acid aluminum or other inorganic acid salt, aluminum methoxide, aluminum

アセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ iso-プロポキシドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。

これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

【0046】

本発明のアルミニウムないしアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.001~0.05 モル%が好ましく、さらに好ましくは、0.005~0.02 モル%である。

使用量が0.001 モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、使用量が0.05 モル%以上になると、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。

この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明で用いる重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。

その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

【0047】

本発明で用いる重合触媒を構成するフェノール系化合物としては、フェノール構造を有する化合物であれば特に限定はされないが、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-tert-アミル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-オクチル-4-n-プロピルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-n-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-2-エチル-6-tert-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-tert-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-n-ブチル-6-イソプロピルフェノール、

ethoxide, aluminum n-propoxide, aluminum iso-propoxide, aluminum n-butoxide, aluminum t-butoxide you can list.

carbonate, inorganic acid salt and chelate compound among these are desirable, furthermore the basic aluminum acetate, aluminum chloride, aluminum hydroxide, hydroxide aluminum chloride and aluminum acetylacetonate especially are desirable even among these.

【0046】

As aluminum of this invention or amount used of aluminum compound, 0.001 - 0.05 mole % are desirable vis-a-vis dicarboxylic acid of polyester which is acquired and number of moles of all constituent unit of polybasic carboxylic acid or other carboxylic acid component, furthermore it is a preferably, 0.005~0.02 mole %.

When amount used is under 0.001 mole %, when there are times when the catalytic activity is not shown in fully, amount used becomes 0.05 mole % or more, when occurrence of foreign matter which originates in decrease and aluminum of thermal stability and thermal oxidation stability and increase of coloration become the problem it occurs.

This way addition quantity of aluminum component being little, polymerization catalyst which is used with this invention has feature which is large to point which shows sufficient catalytic activity.

As a result thermal stability and thermal oxidation stability are superior, foreign matter and coloration which originate in aluminum are decreased.

【0047】

If it is a compound which possesses phenol structure as phenol type compound which forms polymerization catalyst which is used with this invention, especially limitation is not done. for example 2,6-di-t-butyl-4-methyl phenol, 2,6-di-t-butyl-4-ethyl phenol, 2,6-dicyclohexyl-4-methyl phenol, 2,6-diisopropyl-4-ethyl phenol, 2,6-di-t-amyl-4-methyl phenol, 2,6-di-t-octyl-4-n-propyl phenol, 2,6-dicyclohexyl-4-n-octylphenol, 2-isopropyl-4-methyl-6-t-butylphenol, 2-t-butyl-2-ethyl-6-t-octylphenol, 2-isobutyl-4-ethyl-6-t-hexyl phenol, 2-cyclohexyl-4-n-butyl-6-isopropyl phenol, 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl) ethane, 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butyl phenyl) butane, triethylene glycol — bis[3-(3-t-butyl — 5-methyl-4-hydroxyphenyl)]

1,1,1-トリス(4- ヒドロキシフェニル) エタン、
 1,1,3-トリス(2-メチル-4- ヒドロキシ-5-tert-ブチル
 フェニル)ブタン、トリエチレングリコール-ビス
 [3-(3-tert- ブチル-5- メチル-4- ヒドロキシフェニ
 ル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス
 [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェニル)プ
 ロピオネート]、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ
 -tert-ブチル-4,4- ヒドロキシフェニル)プロピオネ
 ート]、N,N'- ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチ
 ル-4- ヒドロキシ- ヒドロシナミド)、1,3,5-トリス
 (2,6-ジメチル-3- ヒドロキシ-4-tert-ブチルベンジ
 ル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチ
 ル-4- ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、
 1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェ
 ニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレ
 ート、トリス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチル-3- ヒドロキ
 シベンジル)イソシアヌレート、2,4-ビス(n-オクチ
 ルチオ)-6- (4-ヒドロキシ-3,5- ジ-tert-ブチルアニ
 リノ)-1,3,5- トリアジン、テトラキス[メチレン(3,5-
 ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシ)ヒドロシナメート]
 メタン、ビス[(3,3-ビス(3-tert- ブチル-4-ヒドロキ
 シフェニル)ブチリックアシッド)グリコールエス
 テル、N,N'- ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキ
 シフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2,2'- オギ
 ザミドビス[エチル-3- (3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒド
 ロキシフェニル)プロピオネート]、ビス[2-tert- ブ
 チル-4- メチル-6- (3-tert- ブチル-5- メチル-2-ヒ
 ドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、
 1,3,5-トリメチル-2,4,6- トリス(3,5-ジ-tert-ブチル
 -4- ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[1,1-
 ジメチル 2-[β-(3-tert- ブチル-4- ヒドロキシ-5-
 メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチ
 ル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカ
 ン、2,2-ビス[4-(2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキ
 シシナモイルオキシ))エトキシフェニル]プロパ
 ン、β-(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェニ
 ル)プロピオン酸アルキルエステル、テトラキス
 -[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェ
 ニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル
 -3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェニル)プ
 ロピオネート、1,1,3-トリス(2- メチル-4- ヒドロキ
 シ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、チオジエチレ
 ン-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェ
 ニル)プロピオネート]、エチレンビス(オキシエ
 チレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4- ヒドロキシ-m-ト
 リル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス
 [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェニル)プ
 ロピオネート、トリエチレングリコール-ビス
 -[3-(3'-tert-ブチル-4- ヒドロキシ-5- メチルフェ
 ニル)]プロピオネート、1,1,3-トリス[2- メチル
 -4-[3-(3,5- ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェニ
 ル)プロピオニルオキシ]-5-tert- ブチルフェニ
 ル]ブタンなどを挙げることができる。これらは、

propionate], 1 and 6-hexanediol-bis [3 - (3 and 5
 -di-t-butyl-4- hydroxyphenyl) propionate], 2 and 2 -thio
 diethylene bis [3 - (3 and 5 -di-t-butyl-4, 4- hydroxyphenyl)
 propionate], N,N'- hexamethylene bis (3 and 5 -di-t-butyl-4-
 hydroxy- hydrocinnamide), 1, 3 and 5 -tris (2 and 6
 -dimethyl-3- hydroxy-4- t-butyl benzyl) isocyanurate、
 1,3,5-tris (3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl)
 isocyanurate、1,3,5-tris [(3 and 5 -di-t-butyl-4-
 hydroxyphenyl) propanoyl oxyethyl] isocyanurate、tris (4
 -t-butyl — 2 and 6 -dimethyl-3- hydroxy benzyl)
 isocyanurate、2, 4- bis (n- octyl thio) - 6 - (4 -hydroxy-3,5-
 di-t-butyl anilino) - 1, 3 and 5 -triazine、tetrakis [methylene
 (3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy) hydro cinnamate] methane、
 bis [(3 and 3 -bis (3 -t-butyl — 4 -hydroxyphenyl) butyric
 acid) glycol ester、N,N'- bis [3 - (3 and 5 -di-t-butyl-4-
 hydroxyphenyl) propanoyl] hydrazine、2,2'- oxamide bis
 [ethyl-3- (3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxyphenyl) propionate],
 bis [2 -t-butyl — 4-methyl-6- (3 -t-butyl — 5 -methyl -2-
 hydroxy benzyl) phenyl] terephthalate、
 1,3,5-trimethyl-2,4,6- tris (3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy
 benzyl) benzene、3,9-bis [1 and 1 -dimethyl 2- {be - (3 -t-
 butyl — 4 -hydroxy-5- methylphenyl) propanoyl oxy }
 ethyl] - 2, 4, 8 and 10-tetra oxa spiro [5 and 5] undecane、2,
 2- bis [4 - (2 - (3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy cinnamoyl
 oxy)) ethoxy phenyl] propane、;be - (3 and 5 -di-t-butyl-4-
 hydroxyphenyl) propanoic acid alkyl ester、tetrakis-
 [methyl-3- (3' and 5' -di-t-butyl-4- hydroxyphenyl)
 propionate] methane、octadecyl-3- (3 and 5 -di-t-butyl-4-
 hydroxyphenyl) propionate、1,1, 3- tris (2 -methyl-4-
 hydroxy-5-t-butyl phenyl) butane、thio diethylene—bis [3 - (3
 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxyphenyl) propionate],ethylene
 bis (oxyethylene group) bis [3 - (5 -t-butyl — 4
 -hydroxy-m-tolyl) propionate], hexamethylene bis [3 - (3
 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxyphenyl) propionate、triethylene
 glycol — bis- [3 - (3' -t-butyl — 4 -hydroxy-5-
 methylphenyl)] propionate、1,1, 3- tris [2 -methyl-4- [3 - (3
 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxyphenyl) propanoyl oxy] - 5 -t-
 butyl phenyl] butane etc can be listed. These can also jointly
 use 2 kinds or more simultaneously. Among these, 1, 3 and 5
 -trimethyl-2,4,6- tris (3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl)
 benzene、tetrakis- [methyl-3- (3' and 5' -di-t-butyl-4-
 hydroxyphenyl) propionate] methane、thio diethylene—bis
 [3 - (3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxyphenyl) propionate] is
 desirable.]]

同時に二種以上を併用することもできる。これらのうち、1,3,5-トリメチル-2,4,6- トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、チオジエチレンービス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオネート] が好ましい。]]

【0048】

これらのフェノール系化合物をポリエステル重合時に添加することによってアルミニウム化合物の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステルの熱安定性も向上する。

【0049】

本発明のフェノール系化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。

本発明では、フェノール系化合物にさらにリン化合物をともに用いることも好ましい態様である。

【0050】

本発明で用いる重合触媒を構成するリン化合物としては特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

これらの中でも、一種または二種以上のホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

【0051】

本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式化1~化9で表される構造を有する化合物のことを言う。

【0052】

【化1】

【0048】

As catalytic activity of aluminum compound improves when polymerizing polyester these phenol type compound are added with , also thermal stability of polyester which was polymerized improves.

【0049】

As amount used of phenol type compound of this invention, $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ mole are desirable vis-a-vis dicarboxylic acid of polyester which is acquired and number of moles of all constituent unit of polybasic carboxylic acid or other carboxylic acid component, furthermore it is a preferably $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ mole.

With this invention, furthermore it is a embodiment whose also it is desirable to use phosphorus compound together, in phenol type compound.

【0050】

As phosphorus compound which forms polymerization catalyst which is used with this invention especially limitation is not done. When compound of one, two or more kinds which is chosen is used from group which consists of phosphonic acid compound, phosphinic acid compound, phosphine oxide compound, phosphinous acid compound, phosphine compound the improved effect of catalytic activity is desirable largely.

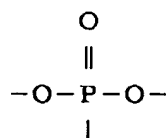
When phosphonic acid compound of one, two or more kinds is used, improved effect of catalytic activity especially is desirable largely even among these.

【0051】

phosphonic acid compound, phosphinic acid compound, phosphine oxide compound, phosphinous acid compound, phosphine compound as it is called in the this invention is compound saw which possesses structure which is displayed with respective below-mentioned Chemical Formula 1~Chemical Formula 9.

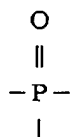
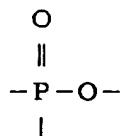
【0052】

[Chemical Formula 1]



【化 2】

[Chemical Formula 2]

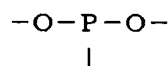


【化 3】

[Chemical Formula 3]

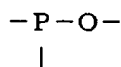
【化 4】

[Chemical Formula 4]



【化 5】

[Chemical Formula 5]



【化 6】

[Chemical Formula 6]



本発明のホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。

本発明のホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。

As phosphonic acid compound of this invention, you can list for example dimethyl methylphosphonate, diphenyl methylphosphonate, dimethyl phenylphosphonate, diethyl phenyl phosphonate, diphenyl phenylphosphonate, benzyl phosphonic acid dimethyl, benzyl phosphonic acid diethyl etc.

As phosphinic acid compound of this invention, you can list for example diphenylphosphine acid and the diphenylphosphine acid methyl, diphenylphosphine phenyl oxide, phenyl phosphinic acid, phenyl phosphinic acid methyl, phenyl phosphinic acid phenyl etc.

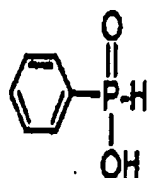
本発明のホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

【0053】

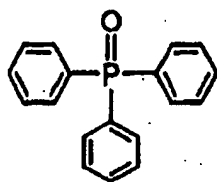
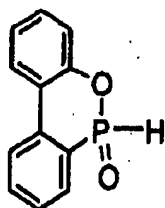
ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、本発明のリン化合物としては、下記式化 7～化 12 で表される化合物を用いることが好ましい。

【0054】

【化 7】



【化 8】



【化 9】

【化 10】

As phosphine oxide compound of this invention, you can list for example diphenylphosphine oxide, methyl diphenylphosphine oxide, triphenyl phosphine oxide etc.

【0053】

In phosphinic acid compound, phosphine oxide compound, phosphinic acid compound, phosphinous acid compound, phosphine compound, compound which is displayed with below-mentioned Chemical Formula 7~Chemical Formula 12 as phosphorus compound of this invention, is used, it is desirable.

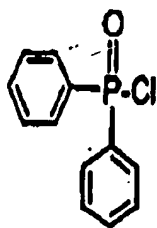
【0054】

[Chemical Formula 7]

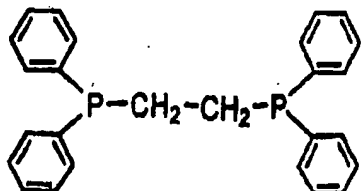
[Chemical Formula 8]

[Chemical Formula 9]

[Chemical Formula 10]

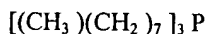


【化 11】



[Chemical Formula 11]

【化 12】



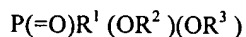
前記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0055】

また、本発明で用いる重合触媒を構成するリン化合物としては、下記一般式化 13~化 15 で表される化合物を用いると特に触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0056】

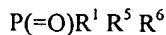
【化 13】



【化 14】



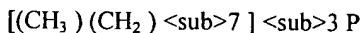
【化 15】



式化 13~化 15 中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

[Chemical Formula 12]



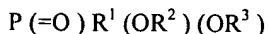
Before, when compound which possesses aromatic ring structure is used the improved effect of catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which was inscribed.

[0055]

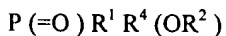
In addition, when compound which is displayed with the below-mentioned General Chemical Formula 13~Chemical Formula 15 as phosphorus compound which forms polymerization catalyst which is used with this invention, is used improved effect of especially catalytic activity is desirable largely.

[0056]

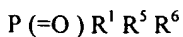
[Chemical Formula 13]



[Chemical Formula 14]



[Chemical Formula 15]



In Chemical Formula 13~Chemical Formula 15, R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of hydrogen, carbon number 1~50 in the respective independence.

R^2 、 R^3 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50 in

含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。

【0057】

本発明で用いる重合触媒を構成するリン化合物としては、前記式化 13~化 15 中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が芳香環構造を有する基である化合物がとくに好ましい。

【0058】

本発明で用いる重合触媒を構成するリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

【0059】

本発明で用いる重合触媒を構成するリン化合物としてはフェノール部を同一分子内に有するリン化合物を用いることが好ましい。

フェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

これらの中でも、一種または二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

【0060】

respective independence.

However, hydrocarbon group may include cyclohexyl or other alicyclic structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

【0057】

In aforementioned Chemical Formula 13~Chemical Formula 15, compound which is a group where the R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 has aromatic ring structure especially is desirable as phosphorus compound which forms polymerization catalyst which is used with this invention.

【0058】

You can list for example dimethyl methylphosphonate、diphenyl methylphosphonate、dimethyl phenylphosphonate、diethyl phenyl phosphonate、diphenyl phenylphosphonate、benzyl phosphonic acid dimethyl、benzyl phosphonic acid diethyl、diphenylphosphine acid、diphenylphosphine acid methyl、diphenylphosphine phenyl oxide、phenyl phosphinic acid、phenyl phosphinic acid methyl、phenyl phosphinic acid phenyl and diphenylphosphine oxide、methyl diphenylphosphine oxide、triphenyl phosphine oxide etc as phosphorus compound which forms polymerization catalyst which is used with this invention.

Among these, dimethyl phenylphosphonate、benzyl phosphonic acid diethyl especially is desirable.

【0059】

phosphorus compound which possesses phenol section inside same molecule as the phosphorus compound which forms polymerization catalyst which is used with this invention is used, it is desirable .

If it is a phosphorus compound which possesses phenol structure as phosphorus compound which possesses phenol section inside same molecule, especially limitation is not done. When compound of one, two or more kinds which is chosen is used from group which possesses phenol section inside same molecule, consists of the phosphonic acid compound、phosphinic acid compound、phosphine oxide compound、phosphinic acid compound、phosphinous acid compound、phosphine compound improved effect of catalytic activity is desirable largely.

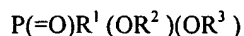
When phosphonic acid compound which possesses phenol section of one, two or more kinds inside same molecule is used improved effect of catalytic activity especially is desirable largely even among these.

【0060】

また、本発明で用いる重合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式化 16~化 18 で表される化合物を用いると特に触媒活性が向上するため好ましい。

[0061]

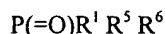
【化 16】



【化 17】



【化 18】



式化 16~化 18 中、 R^1 はフェノール部を含む炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

R^4, R^5, R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

R^2, R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。

R^2 と R^4 の末端どうしは結合していてもよい。

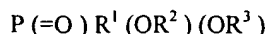
[0062]

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、例えば、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)

In addition, when compound which is displayed with the below-mentioned General Chemical Formula 16~Chemical Formula 18 as phosphorus compound which possesses phenol section which forms polymerization catalyst which is used with this invention inside same molecule, is used because especially catalytic activity improves, it is desirable.

[0061]

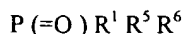
[Chemical Formula 16]



[Chemical Formula 17]



[Chemical Formula 18]



In Chemical Formula 16~Chemical Formula 18, R^1 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group or other substituent and phenol section of carbon number 1~50 which includes phenol section.

R^4, R^5, R^6 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group or other substituent of hydrogen, carbon number 1~50 in respective independence.

R^2, R^3 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group or other substituent of hydrogen, carbon number 1~50 in respective independence.

However, hydrocarbon group may include branched structure and cyclohexyl or other alicyclic structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

It is possible to connect terminal of R^2 and R^4 .

[0062]

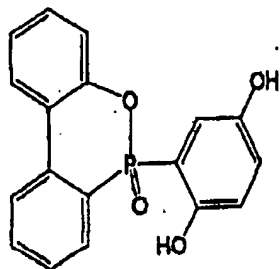
As phosphorus compound which possesses phenol section of this invention inside the same molecule, for example p-hydroxyphenyl phosphonic acid, p-hydroxyphenyl phosphon acid dimethyl, p-hydroxyphenyl phosphon acid diethyl, p-hydroxyphenyl phosphon acid diphenyl, bis(p-hydroxyphenyl) phosphinic acid, bis(p-hydroxyphenyl) phosphinic acid methyl, bis(p-hydroxyphenyl) phosphinic acid phenyl, p-hydroxyphenyl phenyl phosphinic acid, p-hydroxyphenyl phenyl phosphinic acid methyl, p-hydroxyphenyl phenyl phosphinic acid phenyl and p-hydroxyphenyl phosphinic acid, p-hydroxyphenyl phosphinic acid methyl, p-hydroxyphenyl phosphinic acid phenyl, You can list bis(p-hydroxyphenyl) phosphine oxide, tris(p-hydroxyphenyl) phosphine oxide, bis(p-

ホスフィンオキサイド、トリス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メチルホスフィンオキサイド、および下記式化 19~化 22 で表される化合物などが挙げられる。

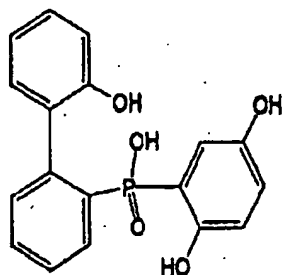
これらのうちで、下記式化 21 で表される化合物および p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルがとくに好ましい。

【0063】

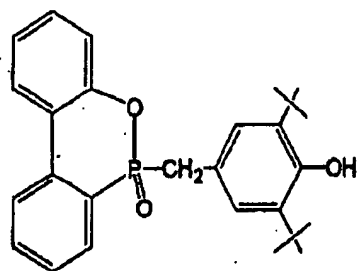
【化 19】



【化 20】



【化 21】



【化 22】

hydroxyphenyl) methyl phosphine oxide、 and compound etc which is displayed with below-mentioned Chemical Formula 19~Chemical Formula 2 2.

Among these, compound and p- hydroxyphenyl phosphon acid dimethyl which are displayed with below-mentioned Chemical Formula 21 especially are desirable.

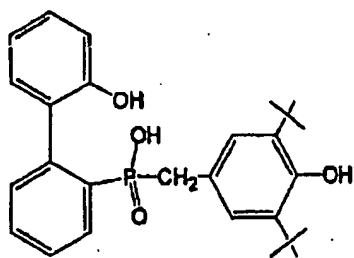
【0063】

[Chemical Formula 19]

[Chemical Formula 20]

[Chemical Formula 21]

[Chemical Formula 22]



前記の式化 21 にて示される化合物としては、SANKO-220 (三光株式会社製)があり、使用可能である。

【0064】

これらのフェノール部を同一分子内に有するリン化合物をポリエステル重合時に添加することによってアルミニウム化合物の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステルの熱安定性も向上する。

【0065】

本発明では、リン化合物としてリンの金属塩化合物を用いることが好ましい。

リンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

【0066】

また、前記したリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

これらのうち、Li、Na、Mg がとくに好ましい。

【0067】

本発明で用いる重合触媒を構成するリンの金属塩化合物としては、下記一般式化 23 で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0068】

【化 23】

There is a SANKO-220 (Sanko KK make) as compound which is shown with theaforementioned Chemical Formula 21 , it is a usable.

[0064]

As catalytic activity of aluminum compound improves when polymerizing polyester the phosphorus compound which possesses these phenol sections inside same molecule is addedwith , also thermal stability of polyester which was polymerizedimproves.

[0065]

With this invention, metal salt chemical compound of phosphorus is used as phosphorus compound, it is desirable .

If metal salt chemical compound of phosphorus is metal salt of phosphorus compound,especially limitation is not done. When metal salt of phosphonic acid compound is used, improved effect of catalytic activity isdesirable largely.

As metal salt of phosphorus compound, mono metal salt、 di metal salt、 tri metal salt etc is included.

[0066]

In addition, before, when metal portion of metal salt, uses those which areselected from Li、 Na、 K、 Be、 Mg、 Sr、 Ba、 Mn、 Ni、 Cu、 Zn, improved effect of catalytic activity is desirable largelyeven in phosphorus compound which was inscribed.

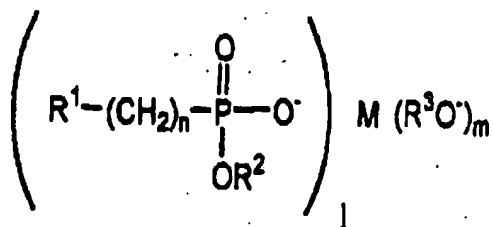
Among these, Li、 Na、 Mg especially is desirable.

[0067]

When at least one kind which is selected from compound which is displayedwith below-mentioned General Chemical Formula 23 as metal salt chemical compound of the phosphorus which forms polymerization catalyst which is used with this invention, is used the improved effect of catalytic activity is desirable largely.

[0068]

[Chemical Formula 23]



式化 23 中、 R^1 は水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

R^2 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

l は 1 以上の整数、 m は 0 または 1 以上の整数を表し、 $l+m$ は 4 以下である。

M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。

n は 1 以上の整数を表す。

炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。

【0069】

前記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。

前記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

$R^3 O^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコールイオン、アセトイオンやアセチルアセトイオン等が挙げられる。

【0070】

前記一般式化 23 で表される化合物の中でも、下記一般式化 24 で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0071】

【化 24】

In Chemical Formula 23, R^1 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of hydrogen, carbon number 1~50.

R^2 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50.

R^3 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group or carbonyl of hydrogen, carbon number 1~50.

As for l as for integer, m of 1 or more integer of 0 or 1 or more is displayed, $l+m$ is 4 or less.

M displays metal cation of $(l+m)$ value.

n displays integer of 1 or more.

hydrocarbon group may include ti kilo hexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

【0069】

As aforementioned R^1 , you can list for example phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 9-anthryl, 4-biphenyl, 2-biphenyl etc.

for example hydrogen, methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, n -butyl group, s -butyl group, t -butyl basis, aliphatic group, phenyl group, naphthyl group, of long chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl group, $-CH_2CH_2OH$ as aforementioned R^2 .

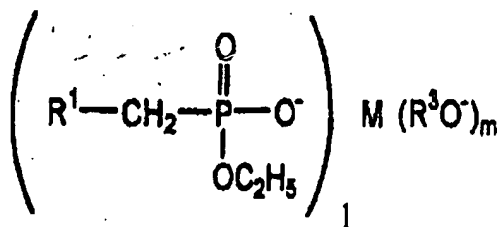
You can list for example hydroxide ion, alcoholate ion, acetate ion and acetylacetone ion etc as $R^3 O^-$.

【0070】

at least one kind which is selected from compound which is displayed with the below-mentioned General Chemical Formula 24 is used even in compound which is displayed with aforementioned General Chemical Formula 23 it is desirable.

【0071】

【Chemical Formula 24】



式化 24 中、 R^1 は水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

l は 1 以上の整数、 m は 0 または 1 以上の整数を表し、 $l+m$ は 4 以下である。

M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。

炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。

【0072】

前記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。

$\text{R}^3 \text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコールイオン、アセタートイオンやアセチルアセトイオンなどが挙げられる。

【0073】

前記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0074】

前記式化 24 の中でも、 M が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

これらのうち、Li、Na、Mg がとくに好ましい。

【0075】

本発明のリンの金属塩化合物としては、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2-ナフチル)メチルホスホン

In Chemical Formula 24, R^1 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of hydrogen, carbon number 1~50.

R^3 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group or carbonyl of hydrogen, carbon number 1~50.

As for l as for integer, m of 1 or more integer of 0 or 1 or more is displayed, $l+m$ is 4 or less.

M displays metal cation of $(l+m)$ value.

hydrocarbon group may include ti kilo hexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

【0072】

As aforementioned R^1 , you can list for example phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 9-anthryl, 4-biphenyl, 2-biphenyl etc.

You can list for example hydroxide ion, alcoholate ion, acetate ion and acetylacetone ion etc as $\text{R}^3 \text{O}^-$.

【0073】

Before, when compound which possesses aromatic ring structure is used the improved effect of catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which was inscribed.

【0074】

When M , uses those which are selected from Li, Na, K, Be, Mg, Sr, Ba, Mn, Ni, Cu, Zn, the improved effect of catalytic activity is desirable largely even in aforementioned Chemical Formula 24.

Among these, Li, Na, Mg especially is desirable.

【0075】

As metal salt chemical compound of phosphorus of this invention, lithium [(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], sodium [(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], magnesium bis [(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], potassium [(2-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl],

酸エチル]、マグネシウムビス[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]、ナトリウム[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4-クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。

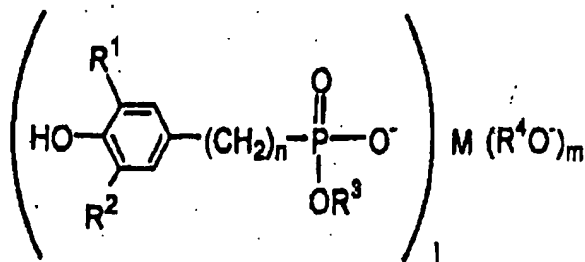
これらの中で、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]がとくに好ましい。

【0076】

本発明で用いる重合触媒を構成する別の好ましいリン化合物であるリンの金属塩化合物は、下記一般式化 25 で表される化合物から選択される少なくとも一種からなるものである。

【0077】

【化 25】



magnesium bis [(2 -naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], lithium-{benzyl phosphonic acid ethyl }, sodium [benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [benzyl phosphonic acid ethyl], beryllium bis [benzyl phosphonic acid ethyl], strontium bis [benzyl phosphonic acid ethyl], manganese bis [benzyl phosphonic acid ethyl], benzyl phosphonic acid sodium、 magnesium bis [benzyl phosphonic acid], sodium [(9 -anthryl) methylphosphonic acid ethyl], magnesium bis [(9 -anthryl) methylphosphonic acid ethyl], sodium [4 -hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [4 -hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [4 -chloro benzyl phosphonic acid phenyl], magnesium bis [4 -chloro benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [4 -amino benzyl phosphonic acid methyl], magnesium bis [4 -amino benzyl phosphonic acid methyl], phenyl phosphonic acid sodium、 magnesium bis [phenyl phosphonic acid ethyl], You can list zinc bis [phenyl phosphonic acid ethyl] etc.

Among these, lithium [(1 -naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], sodium [(1 -naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], magnesium bis [(1 -naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], lithium [benzyl phosphonic acid ethyl],sodium [benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [benzyl phosphonic acid ethyl], benzyl phosphonic acid sodium、 magnesium bis [benzyl phosphonic acid] especially is desirable.

【0076】

Forms polymerization catalyst using with this invention metal salt chemical compound of phosphorus which is another desirable phosphorus compound is something which consists of at least one kind which is selected from compound which is displayed with below-mentioned General Chemical Formula 25.

【0077】

[Chemical Formula 25]

式化 25 中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~30 の炭化水素基を表す。

R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

R^4 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

$R^4 O^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコールイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

l は 1 以上の整数、 m は 0 または 1 以上の整数を表し、 $l+m$ は 4 以下である。

M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。

n は 1 以上の整数を表す。

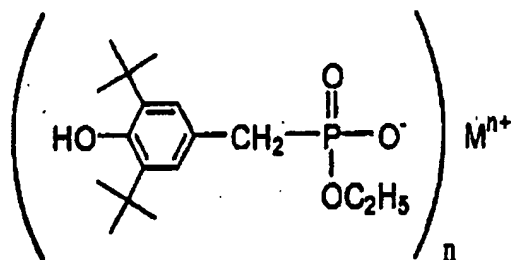
炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。

【0078】

これらの中でも、下記一般式化 26 で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0079】

【化 26】



式化 26 中、 M^{n+} は n 価の金属カチオンを表す。

n は 1,2,3 または 4 を表す。

【0080】

前記式化 25 または化 26 の中でも、 M が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

これらのうち、Li、Na、Mg が特に好ましい。

In Chemical Formula 25, R^1 、 R^2 displays hydrocarbon group of hydrogen、carbon number 1~30 in the respective independence.

R^3 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group、hydroxy group or alkoxy group of hydrogen、carbon number 1~50.

R^4 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group、hydroxy group or alkoxy group or carbonyl of hydrogen、carbon number 1~50.

You can list for example hydroxide ion、alcoholate ion、acetate ion and acetylacetone ion etc as $R^4 O^-$.

As for l as for integer、 m of 1 or more integer of 0 or 1 or more is displayed、 $l+m$ is 4 or less.

M displays metal cation of $(l+m)$ value.

n displays integer of 1 or more.

hydrocarbon group may include ti kilo hexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

【0078】

at least one kind which is selected from compound which is displayed with the below-mentioned General Chemical Formula 26 is used even among these、it is desirable.

【0079】

【Chemical Formula 26】

In Chemical Formula 26, M^{n+} displays metal cation of n -valence.

n displays 1, 2 and 3 or 4.

【0080】

When M , uses those which are selected from Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Zn、the improved effect of catalytic activity is desirable largely even aforementioned Chemical Formula 25 or in Chemical Formula 26.

Among these、Li、Na、Mg especially is desirable.

[0081]

本発明の特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸]、ベリリウムビス[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。

これらの中で、リチウム[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]がとくに好ましい。

[0082]

本発明の別の実施形態は、リン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒である。

リン化合物のアルミニウム塩に他のアルミニウム化合物やリン化合物やフェノール系化合物などを組み合わせて使用しても良い。

[0083]

本発明のリン化合物のアルミニウム塩とは、アルミニウム部を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物のアルミニウム塩を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

リン化合物のアルミニウム塩としては、モノアルミニウム塩、ジアルミニウム塩、トリアルミニウム塩などが含まれる。

[0084]

[0081]

As metal salt chemical compound of specific phosphorus of this invention, the lithium [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid], potassium [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], the magnesium bis [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid], beryllium bis [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid methyl], strontium bis [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], barium bis [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid phenyl], manganese bis [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], the nickel bis [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], copper bis [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], you can list zinc bis [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl] etc.

Among these, lithium [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl] especially is desirable.

[0082]

It is a polyester polymerization catalyst to which another embodiment of this invention includes at least one kind which is selected from aluminum salt of phosphorus compound and makes feature.

It is good using for aluminum salt of phosphorus compound combining other aluminum compound and phosphorus compound and phenol type compound etc.

[0083]

If aluminum salt of phosphorus compound of this invention is phosphorus compound which possesses aluminum part, especially limitation is not done. When aluminum salt of phosphonic acid compound is used, improved effect of catalytic activity is desirable largely.

As aluminum salt of phosphorus compound, mono aluminum salt, di aluminum salt, thorium salt etc is included.

[0084]

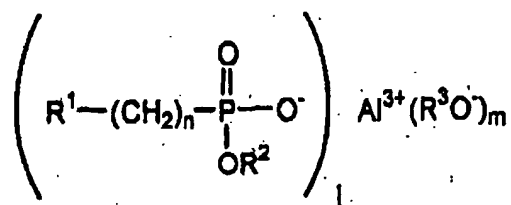
前記したリン化合物のアルミニウム塩の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0085】

本発明で用いる重合触媒を構成するリン化合物のアルミニウム塩としては、下記一般式化 27 で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0086】

【化 27】



式化 27 中、 R^1 は水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

R^2 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

l は 1 以上の整数、 m は 0 または 1 以上の整数を表し、 $l+m$ は 3 である。

n は 1 以上の整数を表す。

炭化水素基はシキロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。

【0087】

前記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。

前記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニ

Before, when compound which possesses aromatic ring structure is used the improved effect of catalytic activity is desirable largely even in aluminum salt of phosphorus compound which was inscribed.

【0085】

When at least one kind which is selected from compound which is displayed with below-mentioned General Chemical Formula 27 as aluminum salt of phosphorus compound which forms polymerization catalyst which is used with this invention, is used improved effect of catalytic activity is desirable largely.

【0086】

[Chemical Formula 27]

In Chemical Formula 27, R^1 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of hydrogen, carbon number 1~50.

R^2 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50.

R^3 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group or carbonyl of hydrogen, carbon number 1~50.

As for l as for integer, m of 1 or more integer of 0 or 1 or more is displayed, $l+m$ is 3.

n displays integer of 1 or more.

hydrocarbon group may include ti kilo hexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

【0087】

As aforementioned R^1 , you can list for example phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 9-anthryl, 4-biphenyl, 2-biphenyl etc.

for example hydrogen, methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, n -butyl group, s -butyl group, t -butyl basis, aliphatic group, phenyl group, naphthyl group, of long chain you can list phenyl group which is

ル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

前記の R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコールイオン、エチレングリコレートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0088】

本発明で用いるリン化合物のアルミニウム塩としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、(1-ナフチル)メチルホスホン酸のアルミニウム塩、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸のアルミニウム塩、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、2-メチルベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-クロロベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、4-アミノベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、フェニルホスホン酸エチルのアルミニウム塩などが挙げられる。

これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩がとくに好ましい。

【0089】

本発明の別の実施形態は、下記一般式化 28 で表される特定のリン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種からなるポリエステル重合触媒である。

リン化合物のアルミニウム塩に、他のアルミニウム化合物やリン化合物やフェノール系化合物などを組み合わせて使用しても良い。

【0090】

本発明で用いる重合触媒を構成する特定のリン化合物のアルミニウム塩とは、下記一般式化 28 で表される化合物から選択される少なくとも一種からなるもののことを言う。

【0091】

【化 28】

substituted and group etc which is displayed with naphthyl group, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ as aforementioned R^2 .

You can list for example hydroxide ion, alcoholate ion, ethylene glycolate ion, acetate ion and acetylacetone ion etc as aforementioned R^3O^- .

【0088】

You can list aluminum salt etc of aluminum salt, phenyl phosphonic acid ethyl of aluminum salt, 4-methoxy benzyl phosphonic acid ethyl of aluminum salt, 4-amino benzyl phosphonic acid methyl of aluminum salt, 4-chloro benzyl phosphonic acid phenyl of aluminum salt, 2-methylbenzyl phosphonic acid ethyl of aluminum salt, 4-hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl of aluminum salt, (9-anthryl) methylphosphonic acid ethyl of aluminum salt, benzyl phosphonic acid of aluminum salt, benzyl phosphonic acid ethyl of aluminum salt, (2-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl of aluminum salt, (1-naphthyl) methylphosphonic acid of (1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl as aluminum salt of phosphorus compound which is used with this invention.

Among these, aluminum salt of aluminum salt, benzyl phosphonic acid ethyl of (1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl especially is desirable.

【0089】

Another embodiment of this invention is polyester polymerization catalyst which consists of the at least one kind which is selected from aluminum salt of specific phosphorus compound which is displayed with below-mentioned General Chemical Formula 28.

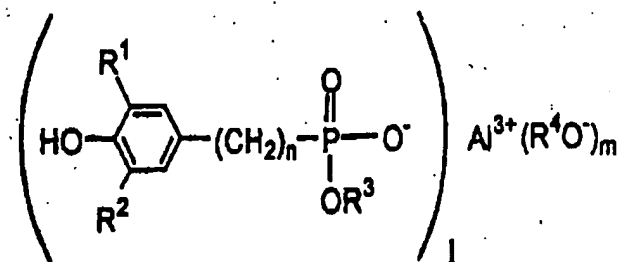
It is good using for aluminum salt of phosphorus compound, combining other aluminum compound and phosphorus compound and phenol type compound etc.

【0090】

aluminum salt of specific phosphorus compound which forms polymerization catalyst which is used with this invention is thing saw which consists of at least one kind which is selected from compound which is displayed with below-mentioned General Chemical Formula 28.

【0091】

【Chemical Formula 28】



式化 28 中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~30 の炭化水素基を表す。

R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

R^4 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

l は 1 以上の整数、 m は 0 または 1 以上の整数を表し、 $l+m$ は 3 である。

n は 1 以上の整数を表す。

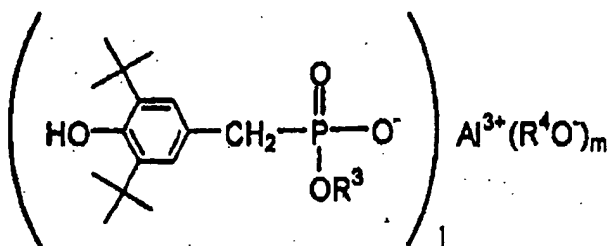
炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。

【0092】

これらの中でも、下記一般式化 29 で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0093】

【化 29】



式化 29 中、 R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

R^4 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

In Chemical Formula 28, R^1 、 R^2 displays hydrocarbon group of hydrogen、carbon number 1~30 in the respective independence.

R^3 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group、hydroxy group or alkoxy group of hydrogen、carbon number 1~50.

R^4 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group、hydroxy group or alkoxy group or carbonyl of hydrogen、carbon number 1~50.

As for l as for integer、 m of 1 or more integer of 0 or 1 or more is displayed、 $l+m$ is 3.

n displays integer of 1 or more.

hydrocarbon group may include ti kilo hexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

【0092】

at least one kind which is selected from compound which is displayed with the below-mentioned General Chemical Formula 29 is used even among these、it is desirable.

【0093】

【Chemical Formula 29】

In Chemical Formula 29, R^3 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group、hydroxy group or alkoxy group of hydrogen、carbon number 1~50.

R^4 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group、hydroxy group or alkoxy group of hydrogen、carbon number 1~50.

む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

l は 1 以上の整数、m は 0 または 1 以上の整数を表し、l+m は 3 である。

炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。

【0094】

前記の R^3 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

前記の R^4O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコールイオン、エチレングリコールイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0095】

本発明で用いる特定のリン化合物のアルミニウム塩としては、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピルのアルミニウム塩、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸のアルミニウム塩などが挙げられる。

これらの中で、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩がとくに好ましい。

【0096】

本発明で用いるリン化合物として P-OH 結合を少なくとも一つ有するリン化合物を用いることが好ましい。

P-OH 結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内に P-OH を少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。

これらのリン化合物の中でも、P-OH 結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0097】

or carbonyl of hydrogen、carbon number 1~50.

As for l as for integer, m of l or more integer of 0 or 1 or more is displayed, l+m is 3.

hydrocarbon group may include ti kilo hexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

【0094】

for example hydrogen、methyl group、ethyl group、propyl group、isopropyl group、n- butyl group、s-butyl group、t- butyl basis, aliphatic group、phenyl group、naphthyl group、of long chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl group、 $-CH_2CH_2OH$ as aforementioned R^3 .

You can list for example hydroxide ion、alcoholate ion、ethylene glycolate ion、acetate ion and acetylacetone ion etc as aforementioned R^4O^- .

【0095】

3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl you can list aluminum salt etc of aluminum salt, 3,5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid of aluminum salt, 3,5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid phenyl of aluminum salt, 3,5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid isopropyl of aluminum salt, 3,5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid methyl as aluminum salt of specific phosphorus compound which is used with this invention.

Among these, 3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl aluminum salt of aluminum salt, 3,5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid methyl especially is desirable.

【0096】

phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection is used as the phosphorus compound which is used with this invention it is desirable.

phosphorus compound which if at least one it possesses P-OH connection is the phosphorus compound which at least one it possesses P-OH in intramolecular, especially limitation is not done.

When phosphonic acid compound which at least one it possesses P-OH connection is used, improved effect of catalytic activity is desirable largely even in these phosphorus compound.

【0097】

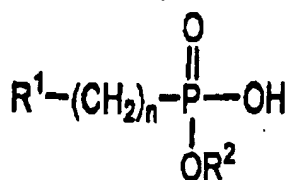
前記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0098】

本発明で用いる重合触媒を構成するP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、下記一般式化 30 で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0099】

【化 30】



式化 30 中、 R^1 は水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

R^2 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

n は 1 以上の整数を表す。

炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。

【0100】

前記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。

前記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

【0101】

前記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

Before, when compound which possesses aromatic ring structure is used the improved effect of catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which was inscribed.

【0098】

When at least one kind which is selected from compound which is displayed with below-mentioned General Chemical Formula 30 as phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection which forms polymerization catalyst which is used with this invention, is used improved effect of catalytic activity is desirable largely.

【0099】

[Chemical Formula 30]

In Chemical Formula 30, R^1 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of hydrogen, carbon number 1~50.

R^2 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50.

n displays integer of 1 or more.

hydrocarbon group may include ti kilo hexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

【0100】

As aforementioned R^1 , you can list for example phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 9-anthryl, 4-biphenyl, 2-biphenyl etc.

for example hydrogen, methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, n -butyl group, s -butyl group, t -butyl basis, aliphatic group, phenyl group, naphthyl group, of long chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl group, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ as aforementioned R^2 .

【0101】

Before, when compound which possesses aromatic ring structure is used the improved effect of catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which

大きく好ましい。

【0102】

本発明の P-OH 結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンズリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。

これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルがとくに好ましい。

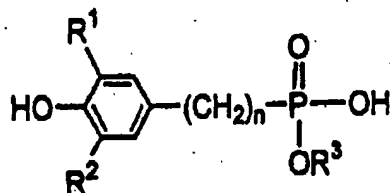
【0103】

また本発明で用いられる好ましいリン化合物としては、P-OH 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物が挙げられる。

P-OH 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物とは、下記一般式化 31 で表される化合物から選択される少なくとも一種の化合物のことを言う。

【0104】

【化 31】



式化 31 中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~30 の炭化水素基を表す。

R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

n は 1 以上の整数を表す。

炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。

【0105】

was inscribed.

【0102】

(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl, (1-naphthyl) methylphosphonic acid, (2-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl, benzyl phosphonic acid ethyl, benzyl phosphonic acid, (9-anthryl) methylphosphonic acid ethyl, 4-hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl, 2-methylbenzyl phosphonic acid ethyl, 4-chloro benzyl phosphonic acid phenyl, you can list 4-amino benzyl phosphonic acid methyl, 4-methoxy benzyl phosphonic acid ethyl etc as phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection of this invention.

Among these, (1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl, benzyl phosphonic acid ethyl especially is desirable.

【0103】

In addition specific phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection can list as desirable phosphorus compound where it is used with the this invention.

Specific phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection is compound saw of at least one kind which is selected from compound which is displayed with below-mentioned General Chemical Formula 31.

【0104】

【Chemical Formula 31】

In Chemical Formula 31, R^1 、 R^2 displays hydrocarbon group of hydrogen, carbon number 1~30 in the respective independence.

R^3 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50.

n displays integer of 1 or more.

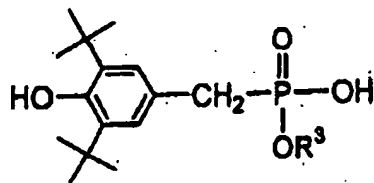
hydrocarbon group may include cyclohexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

【0105】

これらの中でも、下記一般式化 32 で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0106】

【化 32】



式化 32 中、 R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。

【0107】

前記の R^3 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

【0108】

本発明で用いる P-OH 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。

これらの中で、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルがとくに好ましい。

【0109】

好ましいリン化合物としては、化学式化 33 であらわされるリン化合物が挙げられる。

【0110】

at least one kind which is selected from compound which is displayed with the below-mentioned General Chemical Formula 32 is used even among these, it is desirable.

[0106]

[Chemical Formula 32]

In Chemical Formula 32, R^3 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50.

hydrocarbon group may include ti kilo hexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

[0107]

for example hydrogen, methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, n- butyl group, s-butyl group, t- butyl basis, aliphatic group, phenyl group, naphthyl group, of long chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl group, $-CH_2CH_2OH$ as aforementioned R^3 .

[0108]

3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl, 3,5-di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid methyl, 3,5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid isopropyl, 3,5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid phenyl, you can list 3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid octadecyl, 3,5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid etc as the specific phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection which is used with this invention.

Among these, 3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl, 3,5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid methyl especially are desirable.

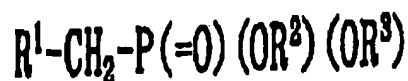
[0109]

As desirable phosphorus compound, you can list phosphorus compound which is displayed with Chemical Formula 33.

[0110]

【化 33】

[Chemical Formula 33]



式化 33 中、 R^1 炭素数 1~49 の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数 1~49 の炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。

【0111】

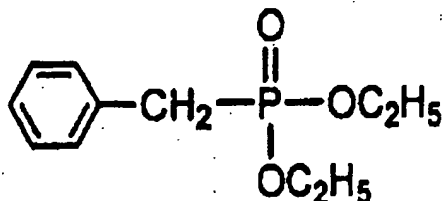
また、更に好ましくは、化学式化 33 中の R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

【0112】

本発明に使用するリン化合物の具体例を以下に示す。

【0113】

【化 34】



BPADP

In Chemical Formula 33, hydrocarbon group of carbon number 1~49 which includes hydrocarbon group, or the hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of R^1 carbon number 1~49 is displayed, R^2 , R^3 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50 in respective independence.

hydrocarbon group may include alicyclic structure and branched structure and aromatic ring structure.

【0111】

In addition, furthermore it is a compound to which at least one of R^1 , R^2 , R^3 in preferably, Chemical Formula 33 includes aromatic ring structure.

【0112】

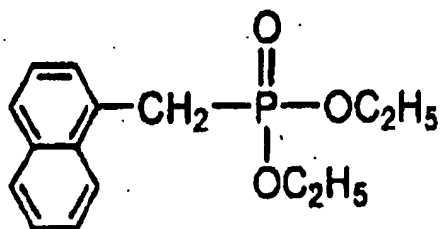
embodiment of phosphorus compound which is used for this invention is shown below.

【0113】

[Chemical Formula 34]

【化 35】

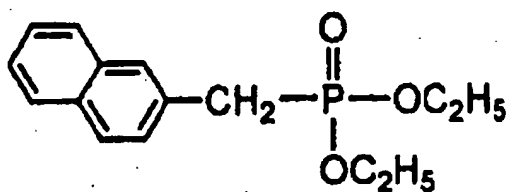
[Chemical Formula 35]



NMPA

【化 36】

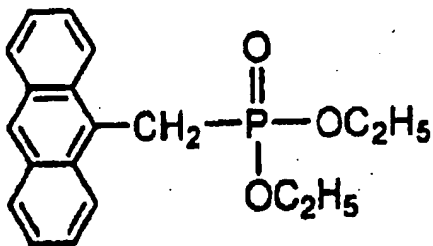
[Chemical Formula 36]



2-NMPA

【化 37】

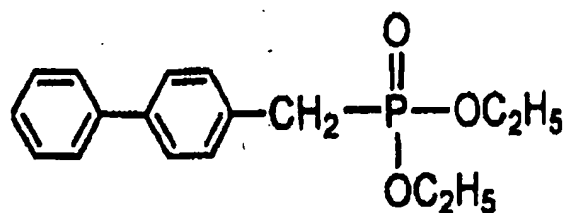
[Chemical Formula 37]



AMPA

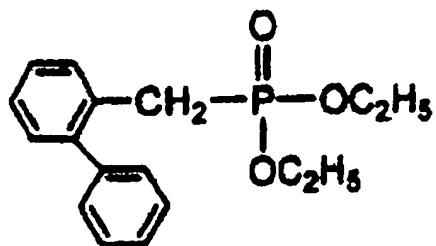
【化 38】

[Chemical Formula 38]

**4PBPADE**

【化 39】

[Chemical Formula 39]

**2PBPADE**

また、本発明で重合触媒として用いられるリン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいため効果が大きく好ましい。

In addition, with this invention as for phosphorus compound which is used as the polymerization catalyst, those where molecular weight is large damage to be removed when polymerizing difficult and effect is desirable largely.

【0114】

[0114]

本発明で使用することが望ましい別のリン化合物は、下記一般式化 40 で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

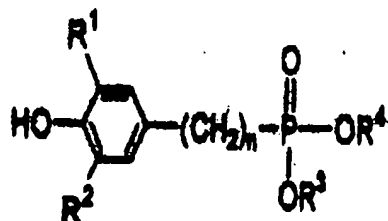
Uses desirable another phosphorus compound is phosphorus compound of at least one kind which is chosen from compound which is displayed with the below-mentioned General Chemical Formula 40 with this invention.

【0115】

[0115]

【化 40】

[Chemical Formula 40]



前記式化 40 中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~30 の炭化水素基を表す。

R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

n は 1 以上の整数を表す。

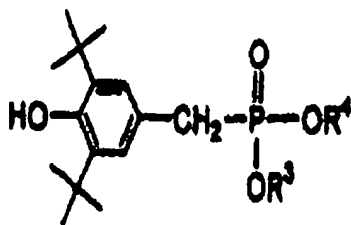
炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。

【0116】

前記一般式化 40 の中でも、下記一般式化 41 で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が高く好ましい。

【0117】

【化 41】



前記式化 41 中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。

炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。

【0118】

前記の R^3 、 R^4 としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

【0119】

本発明で用いる特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3,5-ジ-tert-

In aforementioned Chemical Formula 40, R^1 、 R^2 displays hydrocarbon group of hydrogen、carbon number 1~30 in respective independence.

R^3 、 R^4 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group、hydroxy group or alkoxy group of hydrogen、carbon number 1~50 in respective independence.

n displays integer of 1 or more.

hydrocarbon group may include cyclohexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

【0116】

When at least one kind which is selected from compound which is displayed with below-mentioned General Chemical Formula 41 is used improved effect of catalytic activity is desirable highly even in aforementioned General Chemical Formula 40.

【0117】

【Chemical Formula 41】

In aforementioned Chemical Formula 41, R^3 、 R^4 displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group、hydroxy group or alkoxy group of hydrogen、carbon number 1~50 in respective independence.

hydrocarbon group may include cyclohexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.

【0118】

aliphatic group、phenyl group、naphthyl group、of aliphatic group、octadecyl or other long chain of for example hydrogen、methyl group、butyl group or other short chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl group or other aromatic group、 $-CH_2CH_2OH$ as the aforementioned R^3 、 R^4 .

【0119】

You can list 3 and 5 -di-tert-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid diisopropyl、3,5 -di-tert-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid di-n- butyl、3,5 -di-tert-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid dioctadecyl、3,5 -di-tert-butyl-4- hydroxy

チル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5 -ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。

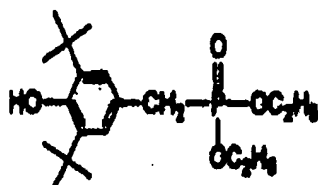
これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4 -ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

【0120】

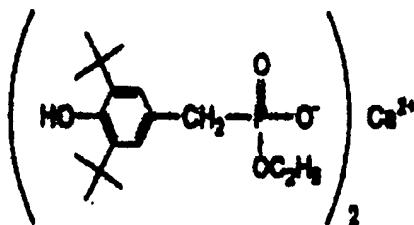
本発明で使用することが望ましい別のリン化合物は、化学式化 42、化 43 で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

【0121】

【化 42】



【化 43】



前記の化学式化 42 にて示される化合物としては、Irganox1222(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)が市販されており、また化学式化 43 にて示される化合物としては Irganox1425(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)が市販されており、使用可能である。

【0122】

本発明で用いるリン化合物を併用することにより、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。

【0123】

本発明で用いるリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して 0.0001~0.1 モル%が好ましく、0.005 ~0.05 モル%であることが

benzyl phosphonic acid biphenyl etc as specific phosphorus compound which is used with this invention.

Among these, 3 and 5 -di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid dioctadecyl, 3,5-di-t-butyl-4- hydroxy benzyl phosphonic acid biphenyl especially are desirable.

【0120】

Uses desirable another phosphorus compound is phosphorus compound of at least one kind which is chosen from compound which is displayed with Chemical Formula 42、Chemical Formula 43 with this invention.

【0121】

[Chemical Formula 42]

[Chemical Formula 43]

Irganox1222 (Ciba * special T. chemicals supplied) is marketed as compound which is shown with the aforementioned Chemical Formula 42 , Irganox1425 (Ciba * special T. chemicals supplied) is marketed as compound which in addition is shown with Chemical Formula 43 , it is a usable.

【0122】

addition quantity by jointly using phosphorus compound which is used with this invention, as aluminum in polyester polymerization catalyst being trace, catalyst which shows sufficient catalytic effect is acquired.

【0123】

0.0001 - 0.1 mole % are desirable vis-a-vis number of moles of all constituent unit of polycarboxylic acid component of polyester which is acquired as amount used of the phosphorus compound which is used with this invention, they are 0.005 -

さらに好ましい。

リン化合物の添加量が 0.0001 モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、0.1 モル%を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合があり、その低下の傾向は、アルミニウムの使用量等により変化する。

[0124]

リン化合物を使用せず、アルミニウム化合物を主たる触媒成分とする技術であって、アルミニウム化合物の使用量を低減し、さらにコバルト化合物を添加してアルミニウム化合物を主触媒とした場合の熱安定性の低下による着色を防止する技術があるが、コバルト化合物を十分な触媒活性を有する程度に添加するとやはり熱安定性が低下する。

従って、この技術では両者を両立することは困難である。

[0125]

本発明によれば、上述の特定の化学構造を有するリン化合物の使用により、熱安定性の低下、異物発生等の問題を起こさず、しかも金属含有成分のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を有する重合触媒が得られ、この重合触媒を使用することによりポリエステルフィルム、ボトル等の中空成形品、繊維やエンジニアリングプラスチック等の溶融成形時の熱安定性が改善される。

本発明のリン化合物に代えてリン酸やトリメチルリン酸等のリン酸エステルを添加しても添加効果が見られず、実用的でない。

また、本発明のリン化合物を本発明の添加量の範囲で従来のアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、溶融重合反応を促進する効果は認められない。

[0126]

本発明のポリエステルの熱安定性パラメータ(TS)が下記式[2]を満たすことが好ましい。

[2] $TS \leq 0.30$

ただし、TS はポリエステル 1g をガラス試験管に入れ 130 deg C で 12 時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で 300 deg C にて 2 時間溶融状

0.05 mole %, furthermore are desirable .

When addition quantity of phosphorus compound is under 0.0001 mole %, when there are times when addition effect is not shown, exceed 0.1 mole % and add conversely decreases there are times when catalytic activity as polyester polymerization catalyst, the tendency of decrease changes with amount used etc of aluminum.

[0124]

phosphorus compound is not used, with technology which designates aluminum compound as main catalyst component, amount used of aluminum compound is decreased, furthermore the cobalt compound is added and there is a technology which prevents coloration with decrease of thermal stability when aluminum compound is designated as main catalyst, but when cobalt compound is added to extent which possesses sufficient catalytic activity, the thermal stability decreases after all.

Therefore, with this technology as for both achievements doing both it is difficult.

[0125]

Decrease and foreign matter generation or other problem of thermal stability are not caused according to the this invention, with use of phosphorus compound which possesses above-mentioned specific chemical structure, addition quantity furthermore as aluminum of metal-containing component being trace, polymerization catalyst which possesses sufficient catalytic effect is acquired, thermal stability at time of polyester film, bottle or other hollow molded article, fiber and engineering plastic or other melt molding is improved by using this polymerization catalyst.

Replacing to phosphorus compound of this invention, adding phosphoric acid and trimethyl phosphate or other phosphate ester, you cannot see addition effect, it is not a practical.

In addition, using in range of addition quantity of this invention phosphorus compound of the this invention combining with conventional antimony compound, titanium compound, tin compound, germanium compound or other metal-containing polyester polymerization catalyst, effect which promotes the melt polymerization reaction is not recognized.

[0126]

thermal stability parameter (TS) of polyester of this invention fills up below-mentioned Formula [2], it is desirable .

[2] $TS \leq 0.30$

However, it is a numerical value where is calculated TS inserts polyester 1g in glass test tube and 12 hours vacuum drying after doing, after under no passage nitrogen

態に維持した後の固有粘度([IV]_f)から、次式により計算される数値である。

非流通窒素雰囲気とは、流通しない窒素雰囲気、例えば、レジンチップを入れたガラス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を5回以上繰り返した後に100Torrとなるように窒素を封入して封管した状態である。

$$TS=0.245\{[IV]_f^{-1.47}-[IV]_i^{-1.47}\}$$

[0127]

かかる構成のポリエステルは、加熱溶融に対する溶融熱安定性に優れているので、このポリエステルを使用してフィルム、ボトル、繊維等を製造すると、着色や異物の発生の少ない製品が得られる。

[0128]

TS は、0.25 以下であることがより好ましく、0.20 以下であることが特に好ましい。

[0129]

また、本発明のポリエステルを製造するために用いるポリエステル重合触媒は、活性パラメータ(AP)が下記式[3]を満たすことが好ましい。

[3]AP(min)

[0130]

なお、本発明において比較の為に使用する三酸化アンチモンは、純度 99%以上の三酸化アンチモンを使用する。

例えば、ALDRICH 製の Antimony (III) oxide、純度 99.999%を使用し、これを約 10(g/l) の濃度となるようにエチレングリコールに 150 deg C で約 1 時間攪拌して溶解させた溶液を使用する。

このことは、本明細書中の他の箇所での三酸化アンチモンに共通である。

[0131]

AP の測定方法は、具体的には以下の通りである

atmosphere with 300 deg C maintaining in 2 hours molten state, from inherent viscosity ([IV]_f), by next formula with 130 deg C.

After no passage nitrogen atmosphere, it meant nitrogen atmosphere which does not circulate, connected glass test tube which inserted for example resin chip to vacuum line, in order 5 time or greater repeating vacuum and nitrogen enclosure, to become 100 Torr, enclosing nitrogen, it is a state which tube sealing is done.

$$TS=0.245\{[IV]_{f^{-1.47}}-[IV]_{i^{-1.47}}\}$$

[0127]

Because polyester of this constitution is superior in melt thermal stability for heating and melting, using this polyester, when it produces film, bottle, fiber etc, product whose occurrence of coloration and foreign matter is little is acquired.

[0128]

TS is 0.25 or less, it is more desirable, they are 0.20 or below, especially it is desirable.

[0129]

In addition, as for polyester polymerization catalyst which is used in order to produce polyester of this invention, activity parameter (AP) fills up the below-mentioned Formula [3], it is desirable.

[3] AP (min) < 2 T (min) however, as for AP time (min) which is required because inherent viscosity polymerizes polyethylene terephthalate of 0.65 (dl/g) with degree of vacuum of 275 deg C, 0.1 Torr making use of catalyst of predetermined amount showing, T with antimony trioxide as catalyst vis-a-vis acid component in produced polyethylene terephthalate in order 0.05 mol% ago as antimony atom, is AP when it adds.

[0130]

Furthermore, regarding to this invention, antimony trioxide which you use for comparing uses antimony trioxide of purity 99 % or more.

Antimony (III) oxide, purity 99.999% of for example Aldrich make is used, this in order to become concentration of approximately 10 (g/l), in ethyleneglycol approximately 1 hour is agitated with 150 deg C and solution which is melted is used.

This is common to antimony trioxide with other site in this specification.

[0131]

measurement method of AP is as follows concretely.

る。

1)(BHET 製造工程)テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを使用し、エステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)及びオリゴマーの混合物(以下、BHET混合物という)を製造する。

2)(触媒添加工程)前記の BHET 混合物に所定量の触媒を添加し、窒素雰囲気下常圧にて 245 deg C で 10 分間攪拌し、次いで 50 分間を要して 275 deg C まで昇温しつつオリゴマーの混合物の反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr とする。

3)(重合工程)275 deg C、0.1Torr で重合反応を行い、ポリエチレンテレフタレートの固有粘度(IV)が0.65(dl/g) に到達するまで重合する。

IV が 0.65dl/g に到達した時間は攪拌機のトルクにより測定する。

即ち各製造装置及び重合処方ごとに IV と攪拌トルクの関係を予め測定しておき、IV=0.65dl/g に相当するトルクに到達した時間を測定する。

4)重合工程に要した重合時間を AP(min)とする。

これらは、バッチ式の反応装置を用いて行う。

【0132】

1)(BHET 製造工程)における BHET 混合物の製造は、公知の方法で行われる。

テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを攪拌機付きのバッチ式オートクレーブに仕込み、0.25MPa の加圧下に 245 deg C にて水を系外に留去しつつエステル化反応を行うことにより製造される。

【0133】

活性パラメータ AP を前記範囲内とすることにより、反応速度が速く、重合によりポリエステルを製造する時間が短縮される。

AP は 1.5T 以下であることがより好ましく、1.3T 以下であることがさらに好ましく、1.0T 以下であることが特に好ましい。

【0134】

2)(触媒添加工程)における「所定量の触媒」とは、触媒の活性に応じて変量して使用される触媒量を意味し、活性の高い触媒では少量であり、活性の低い触媒ではその量は多くなる。

1) (BHETproduction step) terephthalic acid and 2 -fold ethyleneglycol of mol quantity is used, esterification ratio 95% bis (2 -hydroxyethyl) terephthalate (BHET) and produces blend (Below, you call BHETblend) of the oligomer.

2) While adding catalyst of predetermined amount to (catalyst addition process) aforementioned BHETblend, with ambient pressure under nitrogen atmosphere 10 min agitating with 245 deg C, requiring 50 min next and temperature rise doing to 275 deg C lowering pressure of reaction system of blend of oligomer gradually, it makes 0.1 Torr.

3) Until (polymerization process) polymerization reaction is done with 275 deg C, 0.1 Torr, inherent viscosity (IV) of the polyethylene terephthalate arrives in 0.65 (dl/g), you polymerize.

It measures time when IV arrives in 0.65 dl/g due to the torque of stirrer.

Namely relationship of IV between stirring torque is measured beforehand in each every production equipment and polymerization recipe, time when it arrives in torque which is suitable to IV=0.65 dl/g is measured.

4) polymerization time which is required in polymerization process is done AP (min) with.

It does these, making use of reactor of batch type.

[0132]

1) Production of BHETblend in (BHETproduction step) is done with known method.

While terephthalic acid and 2 -fold inserting ethyleneglycol of mol quantity in batch type autoclave of stirrer-equipped, under pressurizing 0.25 MPa with 245 deg C removing water in outside the system it is produced by doing the esterification reaction.

[0133]

Time when reaction rate is quick by designating activity parameter AP as inside aforementioned range, produces polyester with polymerization is shortened.

AP is 1.5 T or less, it is more desirable , they are 1.3 T or less, furthermore it is desirable , they are 1.0 T or less, especially it is desirable .

[0134]

2) In (catalyst addition process), "catalyst of predetermined amount " with, variable amount doing according to activity of the catalyst, it means catalyst amount which is used, with catalyst where the activity is high with trace , with catalyst where activity is low a few quantity it becomes many.

触媒の使用量は、テレフタル酸のモル数に対してアルミニウム化合物として最大 0.1 モル%である。

これ以上多く添加するとポリエステル中への溶解量が多く、実用的な触媒ではなくなる。

【0135】

また本発明のポリエステルが、前記した式 [2],[3]を同時に満足することは好ましい態様である。

【0136】

上述の触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、もしくはこれらの化合物を含有していないものであることが好ましい。

【0137】

また一方で、本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも 1 種を第 2 金属含有成分として共存させることが好ましい態様である。

かかる第 2 金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジエチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。

【0138】

アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加して十分な触媒活性を有する触媒とする技術は公知である。

かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を併用した公知の触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするときそれらの添加量が多く必要であり、アルカリ金属化合物を使用したときはそれに起因する異物量が多くなり、繊維に使用したときには製糸性や糸物性が、またフィルムに使用したときはフィルム物性、透明性、熱安定性、熱酸化安定性、耐加水分解性などが悪化する。

さらには繊維やフィルム等の熔融成形品の色調が悪化する。

またアルカリ土類金属化合物を併用した場合には、実用的な活性を得ようとするとき得られたポリ

where activity is low as for quantity it becomes many.

amount used of catalyst is maximum 0.1 mole % as aluminum compound vis-a-vis number of moles of terephthalic acid.

When above this it adds mainly, dissolved amount to in polyester is many, stops being practical catalyst.

【0135】

In addition polyester of this invention, before Formula which was inscribed [2], as for satisfying [3] simultaneously is desirable embodiment.

【0136】

Above-mentioned catalyst is something which does not contain the alkali metal, alkaline earth metal, or these compound, it is desirable.

【0137】

In addition on one hand, regarding to this invention, it coexists it is a desirable embodiment with at least 1 kind which is selected from the alkali metal, alkaline earth metal and compound of trace in addition to aluminum or compound as second metal-containing component.

This second metal-containing component coexisting to catalyst system raises catalytic activity in addition to effect which controls formation of diethylene glycol, catalyst component which therefore raises from reaction rate is acquired, it is effective to productivity improvement.

【0138】

Adding alkali metal compound or alkaline earth metal compound to aluminum compound, technology which it makes catalyst which possesses sufficient catalytic activity is public knowledge.

When catalyst of this public knowledge is used, polyester which is superior in thermal stability is acquired, but as for catalyst of public knowledge which jointly uses alkali metal compound or alkaline earth metal compound, when it tries to obtain practical catalytic activity those addition quantity to be many being necessary, when using alkali metal chemical compound, the amount of foreign matter which originates in that becomes many, When using for fiber, when yarn producing behavior and yarn property, in addition using for film, film property, transparency, thermal stability, thermal oxidation stability and hydrolysis resistance etc deteriorate.

Furthermore color of fiber and film or other melt molding item deteriorates.

In addition when alkaline earth metal chemical compound is jointly used, when it tries to obtain practical activity thermal

エステル熱安定性、熱酸化安定性が低下し、加熱による着色が大きく、異物の発生量も多くなる。

【0139】

アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物を添加する場合、その使用量 M(モル%)は、ポリエステルを構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 1×10^{-6} 以上 0.1 モル%未満であることが好ましく、より好ましくは 5×10^{-6} ~0.05 モル%であり、さらに好ましくは 1×10^{-5} ~0.03 モル%であり、特に好ましくは、 1×10^{-5} ~0.01 モル%である。

アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。

また、耐加水分解性の低下等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。

アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の使用量 M が 0.1 モル%以上になると熱安定性の低下、異物発生や着色の増加、耐加水分解性の低下等が製品加工上問題となる場合が発生する。

M が 1×10^{-6} モル%未満では、添加してもその効果が明確ではない。

【0140】

本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて使用することが好ましい第 2 金属含有成分を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、アルカリ金属ないしその化合物の使用がより好ましい。

アルカリ金属ないしその化合物を使用する場合、特に Li, Na, K の使用が好ましい。

アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンス

stability, thermal oxidation stability of polyester which is acquired decreases, coloration becomes large, generated amount of foreign matter many with heating.

【0139】

When alkali metal, alkaline earth metal and compound are added, amount used M (mole %) is under 0.1 mole % of 1×10^{-6} or more vis-a-vis number of moles of total carboxylic acid unit which forms polyester, it is desirable, with more preferably 5×10^{-6} ~0.05 mole %, furthermore with preferably 1×10^{-5} ~0.03 mole %, it is a particularly preferably, 1×10^{-5} ~0.01 mole %.

Because addition quantity of alkali metal, alkaline earth metal is trace, reaction rate is raised without generating occurrence of thermal stability decrease and foreign matter and coloration or other problem, it is possible.

In addition, reaction rate is raised without generating decrease or other problem of hydrolysis resistance, it is possible.

When amount used M of alkali metal, alkaline earth metal and compound becomes 0.1 mole % or more, when increase of decrease, foreign matter generation and coloration of thermal stability and decrease etc of hydrolysis resistance become problem on product fabrication it occurs.

M under 1×10^{-6} mole %, adding, effect is not clear.

【0140】

Regarding to this invention, in addition to aluminum or compound you use forms desirable second metal-containing component where as alkali metal, alkaline earth metal which, it is at least 1 kind which is selected from Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, it is desirable, alkali metal or use of compound is more desirable.

When alkali metal or compound is used, use of especially Li, Na, K is desirable.

As compound of alkali metal or alkaline earth metal, you can list chelate compound, hydrogenation product, oxide, hydroxide etc of formic acid, acetic acid, propanoic acid, butanoic acid, oxalic acid or other saturated aliphatic carboxylic acid salt, acrylic acid, methacrylic acid or other unsaturated aliphatic carboxylic acid salt, benzoic acid or other aromatic carbonate, trichloroacetic acid or other halogen-containing carbonate, lactic acid, citric acid, salicylic acid or other hydroxycarboxylic acid salt and carbon dioxide, sulfuric acid, nitric acid, phosphoric acid, phosphonic acid, bicarbonate, phosphoric acid hydrogen, hydrogen sulfide, sulfurous acid, thiosulfuric acid,

ルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

[0141]

これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いる場合、これらはエチレングリコール等のジオールもしくはアルコール等の有機溶媒に溶解しにくい傾向があるため、水溶液中で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる場合がある。

さらに、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解等の副反応を受け易くなるとともに、重合したポリエステルは着色し易くなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。

従って、本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物として好適なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪酸カルボン酸塩、不飽和脂肪酸カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、および酸化物である。

これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪酸カルボン酸塩、特に酢酸塩の使用が好ましい。

[0142]

本発明のポリエステル重合触媒には、さらに、コバルト化合物をコバルト原子としてポリエステルに対して 10ppm 未満の量で添加することが好ましい態様である。

より好ましくは 5ppm 未満であり、さらに好ましくは 3ppm 以下である。

[0143]

コバルト化合物はそれ自体ある程度の重合活性を有していることは知られているが、前述のように十分な触媒効果を発揮する程度に添加すると得られるポリエステル重合体の明るさの低下

hydrochloric acid, hydrobromic acid, chloric acid, bromic acid or other inorganic acid salt, 1- propane sulfonic acid, 1- pentane sulfonic acid, naphthalene sulfonic acid or other organic sulfonate, lauryl sulfuric acid or other organic sulfate, methoxy, ethoxy, n- propoxy, iso-propoxy, n- butoxy, t- butoxy or other alkoxide, acetylacetonate etc of these metal of for example.

[0141]

When these alkali metal, alkaline earth metal or among those compound, those where hydroxide or other alkaline is strong are used, because there is a tendency which it is difficult to melt in ethyleneglycol or other diol or alcohol or other organic solvent, you must add these to polymerization system with the aqueous solution, there are times when it becomes problem on polymerization process.

Furthermore, when those where hydroxide or other alkaline is strong are used, when polymerizing as polyester is likely to receive hydrolysis or other side reaction, to color the polyester which was polymerized is a tendency which is likely, is a tendency where also hydrolysis resistance decreases.

Therefore, alkali metal of this invention or those compound or alkaline earth metal or those compound, any preferred things, saturated aliphatic carboxylic acid salt, the unsaturated aliphatic carboxylic acid salt and aromatic carbon salt, halogen-containing carbonate, hydroxycarboxylic acid salt of alkali metal or alkaline earth metal, are inorganic acid salt, organic sulfonate, organic sulfate, chelate compound, and the oxide which are chosen from sulfuric acid, nitric acid, phosphoric acid, phosphonic acid, phosphoric acid hydrogen, hydrogen sulfide, sulfurous acid, thiosulfuric acid, hydrochloric acid, hydrobromic acid, chloric acid, bromic acid.

Furthermore, from ease of handling and availability or other viewpoint, saturated aliphatic carboxylic acid salt of alkali metal or alkaline earth metal, use of especially acetic acid salt is desirable even among these.

[0142]

In polyester polymerization catalyst of this invention, it adds it is a desirable embodiment at quantity under 10 ppm vis-a-vis polyester furthermore, with cobalt compound as cobalt atom.

Under more preferably 5 ppm, furthermore it is a preferably 3 ppm or less.

[0143]

As for cobalt compound as for having possessed polymerization activity of that itself certain extent it is known, but aforementioned way when it adds to extent which shows sufficient catalytic effect decrease of brightness of polyester

や熱安定性の低下が起こる。

本発明によれば得られるポリエステルは、色調並びに熱安定性が良好であるが、コバルト化合物を前記のような少量で添加による触媒効果が明確でないような添加量にて添加することにより、得られるポリエステルの明るさの低下を起こすことなく着色をさらに効果的に消去できる。

なお本発明におけるコバルト化合物は、着色の消去が目的であり、添加時期は重合のどの段階であってもよく、重合反応終了後であってもかまわない。

[0144]

コバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトおよびそれらの水和物等が挙げられる。

その中でも特に酢酸コバルト四水塩が好ましい。

[0145]

コバルト化合物の添加量は、最終的に得られるポリマーに対してアルミニウム原子とコバルト原子の合計が 50ppm 以下かつ、コバルト原子は 10ppm 未満となることが好ましい。

より好ましくはアルミニウム原子とコバルト原子の合計が 40ppm 以下かつ、コバルト原子は 8ppm 以下、さらに好ましくはアルミニウム原子とコバルト原子の合計が 25ppm 以下かつ、コバルト原子は 5ppm 以下である。

[0146]

ポリエステルの熱安定性の点から、アルミニウム原子とコバルト原子の合計が 50ppm より少ないこと、コバルト原子が 10ppm 以下であることが好ましい。

また、十分な触媒活性を有するためには、アルミニウム原子とコバルト原子の合計量が 0.01ppm より多いことが好ましい。

[0147]

本発明によるポリエステルの製造は、触媒として本発明のポリエステル重合触媒を用いる点以外は従来公知の工程を備えた方法で行うことができる。

例えば、PET を製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレ

which is acquired and decrease of thermal stability happen.

According to this invention as for polyester which is acquired, color and thermal stability it is satisfactory coloration furthermore can be eliminated in effective without causing decrease of brightness of polyester which is acquired, but cobalt compound aforementioned way with trace catalytic effect being clear with addition, it will be by adding with addition quantity.

Furthermore as for cobalt compound in this invention, elimination of coloration being objective, as for addition time it is good any step of the polymerization, is not concerned even after polymerization reaction ending.

[0144]

As cobalt compound there is not especially limitation. Concretely you can list for example cobalt acetate, cobalt nitrate, cobalt chloride, cobalt acetylacetonate, cobalt naphthenate and those hydrate etc.

Even among those especially cobalt acetate tetrahydrate is desirable.

[0145]

As for addition quantity of cobalt compound, total of aluminum atom and cobalt atom as for 50 ppm or less and cobalt atom is under 10 ppm finally vis-a-vis the polymer which is acquired, it is desirable.

total of more preferably aluminum atom and cobalt atom as for 40 ppm or less and cobalt atom 8 ppm or less, furthermore total of preferably aluminum atom and cobalt atom as for 25 ppm or less and cobalt atom is 5 ppm or less.

[0146]

From point of thermal stability of polyester, total of aluminum atom and cobalt atom is less than 50 ppm, cobalt atom is 10 ppm or less, it is desirable.

In addition, in order to possess sufficient catalytic activity, total amount of aluminum atom and cobalt atom is more than 0.01 ppm, it is desirable.

[0147]

With this invention production of polyester does other than point which uses polyester polymerization catalyst of this invention as catalyst with method which has step of prior public knowledge, it is possible.

When for example PET is produced, after esterification of terephthalic acid and ethyleneglycol, method of polymerizing. Or, after doing transesterification of alkyl ester and

フタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重合する方法のいずれの方法でも行うことができる。

また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0148】

本発明で用いる重合触媒は、重合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。

例えば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応による重合は、通常チタン化合物や亜鉛化合物などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒に代えて、もしくはこれらの触媒に共存させて本発明の触媒を用いることもできる。

また、本発明の触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルを製造することが可能である。

【0149】

本発明で用いる重合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。

例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階あるいは重合反応の開始直前あるいは重合反応途中の任意の段階で反応系への添加することができる。

特に、アルミニウムないしその化合物は重合反応の開始直前に添加することが好ましい。

【0150】

本発明で用いる重合触媒の添加方法は、粉末状もしくはニート状での添加であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。

また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくは本発明のフェノール系化合物もしくはリン化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくはフェノール系化合物もしくはリン化合物とを同じ添加時期に重合系に添加してもよいし、それぞれを異なる添加時期に添加

ethyleneglycol of dimethyl terephthalate or other terephthalic acid, it does even with any method of method which is polymerized, it is possible .

In addition, equipment of polymerization, with batch system and is good with continuous system .

[0148]

polymerization catalyst which is used with this invention polymerization reaction furthermore has the catalytic activity even in esterification reaction and transesterification.

With transesterification of alkyl ester and ethyleneglycol or other glycol of for example dimethyl terephthalate or other dicarboxylic acid the polymerization usually is done under existing of titanium compound and the zinc compound or other ester exchange catalyst but, replacing to these catalyst, or coexisting to these catalyst, it is possible also to use catalyst of this invention.

In addition, catalyst of this invention has had catalytic activity melt polymerization furthermore regarding solid phase polymerization and solution polymerization, polyester is produced is possible even with any method .

[0149]

It can add polymerization catalyst which is used with this invention, to reaction system with step of option of polymerization reaction.

It adds to reaction system it is possible with step of the option of step of option which is before and reaction middle starting for example esterification reaction or transesterification or immediately before or the polymerization reaction middle starting polymerization reaction.

Especially, aluminum or compound adds immediately before starting polymerization reaction is desirable.

[0150]

addition method of polymerization catalyst which is used with this invention is good even with addition in powder or neat condition and, it is good even with the slurry of ethyleneglycol or other solvent, or addition with solution state especially is not limited.

In addition, it is possible to add phenol type compound of aluminum metal or compound and other component, preferably this invention or those which mix phosphorus compound beforehand and, it is possible to add these separately.

In addition, it is good to same addition time adding aluminum metal or the compound and other component, preferably phenol type compound or phosphorus compound to polymerization system and, it is possible to add each one to

してもよい。

【0151】

本発明で用いる重合触媒は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物等の他の重合触媒を、これらの成分の添加が前述の様なポリエステル特性、加工性、色調等製品に問題が生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有利であり、好ましい。

【0152】

ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として 50ppm 以下の量で添加可能である。

より好ましくは 30ppm 以下の量で添加することである。

アンチモンの添加量を 50ppm より多くすると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

【0153】

チタン化合物としては重合して得られるポリマーに対して 10ppm 以下の範囲で添加することが可能である。

より好ましくは 5ppm 以下、さらに好ましくは 2ppm 以下の量で添加することである。

チタンの添加量を 10ppm より多くすると得られるレジンの熱安定性が著しく低下する。

【0154】

ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲルマニウム原子として 20ppm 以下の量で添加することが可能である。

より好ましくは 10ppm 以下の量で添加することである。

ゲルマニウムの添加量を 20ppm より多くするとコスト的に不利となるため好ましくない。

【0155】

本発明で用いる重合触媒を用いてポリエステルを重合する際には、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物を 1 種又は 2 種以上使用できる。

addition time which differs.

[0151]

As for polymerization catalyst which is used with this invention, coexisting antimony compound, titanium compound, germanium compound, tin compound or other other polymerization catalyst, in in product inside range of addition quantity which such as characteristic, fabricability, color of polyester addition of these component aforementioned way the problem does not occur as for using, with shortening polymerization time productivity being profitable occasion where it improves, it is desirable.

[0152]

However, as antimony compound polymerizing, vis-a-vis polyester which isacquired it is addition possible at quantity of 50 ppm or less as the antimony atom.

It is to add at quantity of more preferably 30 ppm or less.

When addition quantity of antimony is made more than 50 ppm, precipitationof metal antimony happens, because mildew and foreign matter occur in the polyester, is not desirable.

[0153]

As titanium compound polymerizing, it adds it is possible in range of10 ppm or less vis-a-vis polymer which is acquired.

more preferably 5 ppm or less, furthermore it is to add at quantity of preferably 2 ppm or less.

When addition quantity of titanium is made more than 10 ppm, thermal stability of resin which is acquired decreases considerably.

[0154]

As germanium compound polymerizing, it adds in polyester which is acquired itis possible at quantity of 20 ppm or less as germanium atom.

It is to add at quantity of more preferably 10 ppm or less.

When addition quantity of germanium is made more than 20 ppm, because itbecomes disadvantageous in cost, it is not desirable.

[0155]

When polymerizing polyester making use of polymerization catalyst which is used with this invention, antimony compound, titanium compound, germanium compound, tin compound can be used one, two or more kinds.

[0156]

本発明で用いられるアンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物およびスズ化合物は特に限定はない。

[0157]

具体的には、アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。

[0158]

また、チタン化合物としてはテトラ-n-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-tert-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、蔞酸チタン等が挙げられ、これらのうちテトラ-n-ブトキシチタネートが好ましい。

[0159]

そしてゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

[0160]

また、スズ化合物としては、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、モノブチルヒドロキシスズオキサイド、トリイソブチルスズアデテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシスズオキサイドの使用が好ましい。

[0161]

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

[0162]

ジカルボン酸としては、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリ

[0156]

As for antimony compound, titanium compound, germanium compound or tin compound which are used with this invention there is not especially limitation.

[0157]

Concretely, you can list antimony trioxide, antimony pentoxide, antimony acetate, antimony ぐ jp9 コキ side etc as the antimony compound, antimony trioxide among these is desirable.

[0158]

In addition, you can list tetra-n- propyl titanate, tetraisopropyl titanate, tetra-n- butyl titanate, tetra isobutyl titanate, tetra-t- butyl titanate, tetra cyclohexyl titanate, tetra phenyl titanate, titanium oxalate etc as titanium compound, the tetra-n- butoxy titanate among these is desirable.

[0159]

You can list germanium dioxide, germanium tetrachloride etc and as germanium compound, germanium dioxide among these is desirable.

[0160]

In addition, you can list dibutyl tin oxide, methylphenyl tin oxide, tetraethyl tin, hexa ethyl di tin oxide, triethyl tin hydroxide, mono butyl hydroxy tin oxide, triisobutyl tin アデ t jp7, biphenyl tin laurate, mono butyl tin tri chloride, dibutyl tin sulfide, dibutyl hydroxy tin oxide, methyl ス Tang non acid, ethyl ス Tang non acid etc as tin compound, use of especially mono butyl hydroxy tin oxide is desirable.

[0161]

polyester saying to this invention, those which consist of one, two or more kinds which is chosen from polyhydric alcohol which includes one, two or more kinds and glycol which are chosen from polybasic carboxylic acid and these ester-forming derivative which include dicarboxylic acid. Or those which consist of hydroxycarboxylic acid and these ester-forming derivative. Or it means that it consists of annular ester.

[0162]

As dicarboxylic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic

ン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1, 3-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4,4' -ビフェニルジカルボン酸、4,4' -ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4' -ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p' -ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

[0163]

これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2, 6-ナフタレンジカルボン酸が、得られるポリエステルの物性等の点で好ましく、必要に応じて他のジカルボン酸を構成成分とする。

[0164]

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタントラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

[0165]

グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコ

acid, azelaic acid, sebacic acid, decanedicarboxylic acid, dodecane di-carboxylic acid, tetradecane di-carboxylic acid and hexadecane di-carboxylic acid, saturated aliphatic dicarboxylic acid which is illustrated to 1 and 3 -cyclobutane dicarboxylic acid, 1, 3- cyclopentane dicarboxylic acid, 1, 2- cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 3- cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 4- cyclohexane dicarboxylic acid, 2, 5-norbornane dicarboxylic acid, dimer acid etc or unsaturated aliphatic dicarboxylic acid which is illustrated to these ester-forming derivative, fumaric acid, maleic acid, itaconic acid etc or aromatic dicarboxylic acid which is illustrated to these ester-forming derivative, orthophthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, 5-(alkali metal) sulfo isophthalic acid, diphenic acid, 1, 3-naphthalenedicarboxylic acid, 1, 4- naphthalenedicarboxylic acid, 1, 5-naphthalenedicarboxylic acid, 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid, 2, 7-naphthalenedicarboxylic acid, 4,4'-biphenyldicarboxylic acid, 4,4'-biphenyl sulfone dicarboxylic acid, 4,4'-biphenyl ether dicarboxylic acid, 1, 2- bis (phenoxy) ethane-p, p' -dicarboxylic acid, パモイン酸、anthracene dicarboxylic acid etc or you can list these ester-forming derivative.

[0163]

Inside terephthalic acid and naphthalenedicarboxylic acid of these dicarboxylic acid especially 2 and 6-naphthalenedicarboxylic acid, are desirable in property or other point of polyester which is acquired designate according to need other dicarboxylic acid as ingredient.

[0164]

As polybasic carboxylic acid other than these dicarboxylic acid, you can list ethane tricarboxylic acid, propane tricarboxylic acid, butane tetracarboxylic acid, pyromellitic acid, trimellitic acid, trimesic acid, 3,4,3', 4' -biphenyl tetracarboxylic acid, and these ester-forming derivative etc.

[0165]

ethyleneglycol, 1, 2- propylene glycol, 1, 3- propylene glycol, diethylene glycol and triethylene glycol, 1 and 2 -butylene glycol, 1, 3- butylene glycol, 2, 3- butylene glycol, 1, 4- butylene glycol, 1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 1, 6-hexanediol, 1, 2- cyclohexanediol, 1, 3- cyclohexanediol, 1, 4- cyclohexanediol, 1, 2- cyclohexane dimethanol, 1, 3- cyclohexane dimethanol, 1, 4- cyclohexane dimethanol, 1, 4- cyclohexane diethanol, 1, 10-decamethylene glycol, you can list aromatic glycol which is illustrated to glycol, etc which the ethylene oxide adds to these glycol of aliphatic glycol, hydroquinone, 4, 4' -dihydroxy bisphenol, 1, 4- bis (4-hydroxy ethoxy) benzene, 1, 4- bis (4-hydroxyethoxy phenyl) sulfone, bis

ール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4' -ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノール A、ビスフェノール C、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

[0166]

これらのグリコールのうちエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

[0167]

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

[0168]

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

[0169]

環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

[0170]

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

[0171]

本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。

(p- hydroxyphenyl) ether、 bis (p- hydroxyphenyl) sulfone、 bis (p- hydroxyphenyl) methane、 1, 2- bis (p- hydroxyphenyl) ethane、 bisphenol A、 bisphenol C、 2, 5-naphthalene diol、 which is illustrated to 1 and 1 2 -dodecanediol、 polyethylene glycol、 poly trimethylene glycol、 polytetramethylene glycol etc as glycol.

[0166]

Inside ethyleneglycol、 1, 3- propylene glycol、 1, 4- butylene glycol、 1, 4- cyclohexane dimethanol of these glycol is desirable.

[0167]

As polyhydric alcohol other than these glycol、 you can list trimethylol methane、 trimethylol ethane、 trimethylolpropane、 pentaerythritol、 glycerol、 hexanetriol etc.

[0168]

As hydroxycarboxylic acid、 you can list lactic acid、 citric acid、 malic acid、 tartaric acid、 hydroxyacetic acid、 3- hydroxy butanoic acid、 p- hydroxybenzoic acid、 p- (2 -hydroxyethoxy) benzoic acid、 4- hydroxy cyclohexanecarboxylic acid、 or these ester-forming derivative etc.

[0169]

As annular ester、 the;ep -caprolactone、 the;be -propiolactone、 the;be -methyl- the;be -propiolactone、 you can list the;de -valerolactone、 glycolide、 lactide etc.

[0170]

As ester-forming derivative of polybasic carboxylic acid or hydroxycarboxylic acid、 you can list these alkyl ester、 acid chloride、 acid anhydride etc.

[0171]

As for polyester which is used with this invention main acid component terephthalic acid or ester-forming derivative or naphthalenedicarboxylic acid or with ester-forming derivative、 polyester where main glycol component is alkylene glycol is desirable.

[0172]

主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して 70 モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは 90 モル%以上含有するポリエステルである。

[0173]

主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して 70 モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは 90 モル%以上含有するポリエステルである。

ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

[0174]

本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、又はこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

[0175]

本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。

これらは同時に 2 種以上を使用しても良い。

[0176]

本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロ

[0172]

Main acid component terephthalic acid or ester-forming derivative or naphthalenedicarboxylic acid or polyester which is ester-forming derivative, terephthalic acid or ester-forming derivative and naphthalenedicarboxylic acid or total doing ester-forming derivative vis-a-vis total acid component, 70 mole % or more is polyester which is contained, it is desirable, more preferably 80 mole % or more with polyester which is contained, furthermore preferably 90 mole % or more it is a polyester which is contained.

[0173]

polyester where main glycol component is alkylene glycol total doing alkylene glycol vis-a-vis total glycol component, 70 mole % or more is polyester which is contained, it is desirable, more preferably 80 mole % or more with polyester which is contained, furthermore preferably 90 mole % or more it is a polyester which is contained.

alkylene glycol referred to here is good including substituent and alicyclic structure in molecular chain.

[0174]

1 and 3 -naphthalenedicarboxylic acid, 1, 4-naphthalenedicarboxylic acid, 1, 5-naphthalenedicarboxylic acid, 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid, 2, 7-naphthalenedicarboxylic acid, or these ester-forming derivative are desirable naphthalenedicarboxylic acid which is used with this invention or as ester-forming derivative.

[0175]

ethyleneglycol, 1, 2- propylene glycol, 1, 3- propylene glycol, 1, 2- butylene glycol, 1, 3- butylene glycol, 2, 3- butylene glycol, 1, 4- butylene glycol, 1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 1, 6-hexanediol, 1, 2- cyclohexanediol, 1, 3- cyclohexanediol, 1, 4- cyclohexanediol, 1, 2- cyclohexane dimethanol, 1, 3- cyclohexane dimethanol, 1, 4- cyclohexane dimethanol, 1, 4- cyclohexane diethanol, 1, 10-decamethylene glycol, you can list 1 and 1 2 -dodecanediol etc as alkylene glycol which is used with this invention.

These are good using 2 kinds or more simultaneously.

[0176]

polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polypropylene terephthalate, poly (1 and 4 -cyclohexane

ピレンテレフタレート、ポリ(1,4 -シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体が特に好ましい。

【0177】

また、本発明のポリエステルには公知のリン化合物を共重合成分として含むことができる。

リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシエチル)フェニルホスフィン酸、9,10-ジヒドロ-10-オキサ-(2,3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。

これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

【0178】

本発明のポリエステルの構成成分として、ポリエステルを繊維として使用した場合の染色性改善のために、スルホン酸アルカリ金属塩基を有するポリカルボン酸を共重合成分とすることは好ましい態様である。

【0179】

共重合モノマーとして用いる金属スルホネート基含有化合物としては、特に限定されるものではないが、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸、2-リチウムスルホテレフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、またはそれらの低級アルキルエステル誘導体などが挙げられる。

本発明では特に 5-ナトリウムスルホイソフタル酸またはそのエステル形成性誘導体の使用が好ましい。

【0180】

金属スルホネート基含有化合物の共重合量はポリエステルを構成する酸性分に対して、0.3 ~10.0 モル%が好ましく、より好ましくは 0.80~5.0 モル%である。

共重合量が少なすぎると塩基性染料可染性に劣り、多すぎると繊維とした場合、製糸性に劣るだけでなく、増粘現象により繊維として十分な強度が得られなくなる。

dimethylene terephthalate), polyethylene naphthalate, polybutylene naphthalate, polypropylene naphthalate and these copolymer are desirable as polyester of this invention, polyethylene terephthalate and this copolymer among these especially are desirable.

【0177】

In addition, it includes known phosphorus compound to polyester of this invention as the copolymer component it is possible .

bifunctional phosphorus type compound is desirable as phosphorus type compound, for example (2 -carboxyl ethyl) methyl phosphinic acid, (2 -carboxy ethyl) phenyl phosphinic acid, 9,10-dihydro-10-oxa- (2 and 3 -carboxy propyl) -can list 10 -phospha phenanthrene-10-oxide etc.

flame resistance etc of polyester which is acquired by fact that it includes these phosphorus type compound as copolymer component, it improves it is possible .

【0178】

As ingredient of polyester of this invention, for dyeing behavior improvement when you use polyester as fiber, what designates polycarboxylic acid which possesses alkali metal sulfonate group as copolymer component is desirable embodiment.

【0179】

It is not something which especially is limited as copolymer monomer as the metal sulfonate group-containing compound which it uses. 5 -sodium sulfo isophthalic acid, 2- sodium sulfoterephthalic acid, 5-lithium sulfo isophthalic acid, 2-lithium sulfoterephthalic acid, 5-potassium sulfo isophthalic acid, 2- potassium sulfoterephthalic acid, or you can list those lower alkyl ester derivative etc.

With this invention especially 5 -sodium sulfo isophthalic acid or use of ester-forming derivative is desirable.

【0180】

As for amount of copolymerization of metal sulfonate group-containing compound 0.3 - 10.0 mole % are desirable vis-a-vis acidic component which forms polyester, it is a more preferably 0.80~5.0 mole %.

When amount of copolymerization is too little, being inferior to basic dye dyeable , when it is many, when it makes fiber, sufficient intensity stops being acquired not only being inferior to yarn producing behavior, with thickening as fiber.

また、金属スルホネート含有化合物を 2.0 モル%以上共重合すると、得られた改質ポリエステル繊維に常圧可染性を付与することも可能である。

また適切な易染化モノマーを選択することで金属スルホネート基含有化合物の使用量を適宜減少させることは可能である。

易染化モノマーとしては特に限定はしないが、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールに代表される長鎖グリコール化合物やアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸に代表される脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

【0181】

本発明の方法に従ってポリエステル重合をした後に、このポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

【0182】

本発明のポリエステル中には、有機系、無機系、および有機金属系のトナー、並びに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを1種もしくは2種以上含有することによって、ポリエステルの黄み等の着色をさらに優れたレベルにまで抑えることができる。

また他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消し剤、蛍光増白剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含まれてもよい。

酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系などの酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、イオウ系、アミン系などの安定剤が使用可能である。

【0183】

また、本発明のポリエステルは静電密着性を付与するために、アルカリ金属やアルカリ土類金属などを添加することが可能であり、公知のフィルム製膜法によってフィルムを形成し得る。

【0184】

加えて、本発明のポリエステルは、滑り性、巻き性、耐ブロッキング性などのハンドリング性を改善するために、フィルム中に無機粒子、有機塩粒子や架橋高分子粒子などの不活性粒子を含ませることが出来る。

【0185】

In addition, when metal sulfonate content compound 2.0 mole % or more is copolymerized, also it is possible to grant ambient pressure dyeable to improved polyester fiber which is acquired.

In addition it is possible to decrease amount used of metal sulfonate group-containing compound appropriately by fact that appropriate easily dyed monomer is selected.

As easily dyed monomer it does not limit especially. You can list long chain glycol compound which is represented in polyethylene glycol, polytetramethylene glycol and aliphatic dicarboxylic acid which is represented in adipic acid, sebacic acid, azelaic acid.

【0181】

Following to method of this invention, after doing polyester polymerization, it removes catalyst from this polyester, or inactivation it does catalyst with phosphorus type compound or other addition, furthermore it raises thermal stability of polyester, with, it is possible.

【0182】

toner, and fluorescent whitener etc of organic type, inorganic type, and organometal type are included in polyester of this invention, it is possible, furthermore it holds down yellowish or other coloration of polyester to level which is superior one, two or more kinds it contains these with, it is possible.

In addition polymer and antistatic agent, foam inhibitor, dyeing behavior modifier, dye, pigment, matting agent, fluorescent whitener, stabilizer, antioxidant, other additive of other option maybe contained.

As antioxidant, aromatic amine type, phenol type or other antioxidant being usable, phosphoric acid and phosphate ester-based or other phosphorus type, sulfur type, amine type or other stabilizer are usable as stabilizer.

【0183】

In addition, polyester of this invention alkali metal or alkaline earth metal etc is added in order to grant electrostatic pinning behavior, being possible, can form film with film manufacture method of public knowledge.

【0184】

In addition, in order to improve lubricity, winding, antiblocking property or other handling property, contains inorganic particle, organic salt particle and the crosslinked polymer particle or other inactive particle can do polyester of this invention, in film.

【0185】

無機粒子としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化リチウム、ソジウムカルシウムアルミシリケート等が挙げられる。

【0186】

有機塩粒子としては、蓚酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等が挙げられる。

【0187】

架橋高分子粒子としては、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体が挙げられる。

その他に、ポリテトラフルオロエチレン、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂などの有機粒子を用いても良い。

【0188】

上記不活性粒子を基材フィルムとなるポリエステル中に含有させる方法は、限定されないが、(a)ポリエステル構成成分であるジオール中で不活性粒子をスラリー状に分散処理し、該不活性粒子スラリーをポリエステルの重合反応系へ添加する方法、(b)ポリエステルフィルムの溶融押出し工程においてベント式二軸押し機で、溶融ポリエステル樹脂に分散処理した不活性粒子の水スラリーを添加する方法、(c)ポリエステル樹脂と不活性粒子を溶融状態で混練する方法(d)ポリエステル樹脂と不活性粒子のマスターレジンに溶融状態で混練する方法などが例示される。

【0189】

重合反応系に添加する方法の場合、不活性粒子のジオールスラリーを、エステル化反応またはエステル交換反応前から重縮合反応開始前の溶融粘度の低い反応系に添加することが好ましい。

また、不活性粒子のジオールスラリーを調整する際には、高圧分散機、ビーズミル、超音波分散などの物理的な分散処理を行うことが好ましい。

さらに、分散処理したスラリーを安定化させるために、使用する粒子の種類に応じて適切な化学

As inorganic particle, you can list calcium carbonate, kaolin, talc, magnesium carbonate, barium carbonate, calcium sulfate, barium sulfate, lithium phosphate, calcium phosphate, magnesium phosphate, aluminum oxide, silicon oxide, titanium dioxide, zirconium oxide, lithium fluoride, sodium calcium aluminum silicate etc.

【0186】

As organic salt particle, you can list oxalic acid calcium and calcium, barium, zinc, manganese, magnesium or other terephthalate etc.

【0187】

As crosslinked polymer particle, you can list homo- or copolymer of vinyl monomer of divinyl benzene, styrene, acrylic acid, methacrylic acid, acrylic acid or methacrylic acid.

In addition, making use of polytetrafluoroethylene, benzoguanamine resin, thermal curing epoxy resin, unsaturated polyester resin, thermosetting urea resin, thermosetting phenolic resin or other organic particle it is good.

【0188】

method which is contained in polyester which becomes substrate film is not limited above-mentioned inactive particle. In diol which is a (a) polyester constituent inactive particle dispersing is done in the slurry, method said inactive particle slurry being added to polymerization reaction system of polyester. Method of adding aqueous slurry of inactive particle which melt extrusion of (b) polyester film it does and in process with vented type twin screw extruder, in molten polyester resin the dispersing it does. (c) polyester resin and method (d) polyester resin which kneads inactive particle with the molten state and method etc which kneads master resin of inactive particle with the molten state are illustrated.

【0189】

In case of method which is added to polymerization reaction system, diol slurry of the inactive particle, is added to reaction system where melt viscosity before condensation polymerization initiation is low from before esterification or transesterification is desirable.

In addition, when adjusting diol slurry of inactive particle, when high pressure dispersing machine, bead mill, ultrasonic dispersing or other physical dispersing is done, it is desirable.

Furthermore, slurry which dispersing is done appropriate chemical dispersion stabilization treatment is jointly used in

的な分散安定化処理を併用することが好ましい。

【0190】

分散安定化処理としては、例えば無機酸化物粒子や粒子表面にカルボキシル基を有する架橋高分子粒子などの場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ化合物をスラリーに添加し、電気的な反発により粒子間の再凝集を抑制することができる。

また、炭酸カルシウム粒子、ヒドロキシアパタイト粒子などの場合にはトリポリリン酸ナトリウムやトリポリリン酸カリウムをスラリー中に添加することが好ましい。

【0191】

また、不活性粒子のジオールスラリーをポリエステル重合反応系へ添加する際、スラリーをジオールの沸点近くまで加熱処理することも、重合反応系へ添加した際のヒートショック(スラリーと重合反応系との温度差)を小さくすることができるため、粒子の分散性の点で好ましい。

【0192】

これらの添加剤は、ポリエステルの重合時もしくは重合後、あるいはポリエステルフィルムの製膜後の任意の段階で添加することが可能であり、どの段階が好適かは化合物の特性やポリエステルフィルムの要求性能に応じてそれぞれ異なる。

【0193】

本発明のポリエステルは、公知のフィルム製膜法によってフィルムを形成し得る。

フィルム製膜法としては、未延伸フィルムを縦方向又は横方向に延伸する一軸延伸法やインフレーション法、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法などの二軸延伸法を行い、次いで熱固定処理する方法が用い得る。

例えば、逐次二軸延伸法としては、縦延伸及び横延伸または横延伸及び縦延伸を順に行う方法のほか、横-縦-縦延伸法、縦-横-縦延伸法、縦-縦-横延伸法などの延伸方法を採用することができる。

また、同時二軸延伸法としては、従来の同時二軸延伸法でもよいが、リニアモーター方式により駆動される新規の同時二軸延伸法が好ましい。

order to be stabilized, according to the types of particle which is used is desirable.

【0190】

As dispersion stabilization treatment, in case of crosslinked polymer particle or other which possesses carboxyl group in for example inorganic oxide particle and particle surface, sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium hydroxide or other alkali compound can be added to slurry, the reaggregation between particle can be controlled with electrical repulsion.

In addition, in case of calcium carbonate particle, hydroxyapatite particle or other sodium tripolyphosphate and potassium tripolyphosphate are added in slurry are desirable.

【0191】

In addition, when adding diol slurry of inactive particle to polymerization reaction system of the polyester, slurry boiling point of diol heat treatment doing closely with dark circle, case where it adds to polymerization reaction system because heat shock (temperature difference of slurry and polymerization reaction system) can be made small, it is desirable in point of dispersibility of the particle.

【0192】

These additive, when polymerizing polyester or it adds with step of option after polymerizing or after film manufacture of polyester film being possible, which step ideal differ respectively according to the characteristic of compound and required performance of polyester film.

【0193】

polyester of this invention can form film with film manufacture method of the public knowledge.

As film manufacture method, unstretched film uniaxial drawing method and inflation method, simultaneous biaxial stretching method, sequential biaxial stretching method or other biaxial stretching method which are drawn in machine direction or horizontal direction are done, method which heat-set treatment is done next can use.

As for example sequential biaxial stretching method, other than method which does longitudinal draw and transverse drawing or transverse drawing and longitudinal draw in order, side - length - longitudinal draw law and length - side - longitudinal draw law and length - length - transverse drawing method or other drawing method can be adopted.

In addition, it is good even with conventional simultaneous biaxial stretching method, as simultaneous biaxial stretching method, but the simultaneous biaxial stretching method of

駆動される新規の同時二軸延伸法が好ましい。
 なお、多段階に分けて同時二軸延伸してもよい。

また、熱収縮率をさらに低減するために、必要に応じて、縦弛緩処理、横弛緩処理などを施してもよい。

熱収縮率を低減するためには、熱固定処理時の温度および時間を最適化するだけでなく、縦弛緩処理を熱固定処理の最高温度より低い温度で行うことが好ましい。

[0194]

また、本発明のポリエステルは熱安定性に優れるため、例えば、本ポリエステルを用いてフィルムなどを作成する際、延伸工程で生ずるフィルムの耳の部分や規格外のフィルムを溶融して再利用するのに適している。

[0195]

このように、本発明で得られたポリエステルは、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物をポリエステル重合触媒の主触媒として用いずに、成形に適する固有粘度を有しながら、環状3量体、金属触媒成分および金属触媒成分に混じった不純物成分等の含有量が少ないものである。繊維、フィルム、シート、ボトルなどに成形するのに好適である。

[0196]

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、各実施例および比較例において用いた評価方法を以下に説明する。

[0197]

(1)固有粘度(IV)

ポリエステルをフェノール / 1,1,2,2- テトラクロロエタンの 6 / 4 混合溶媒(重量比)に 80~100 deg C にて加熱、溶解し、ウベローデ粘度計を使用して温度 30 deg C で測定した。

測定は、4g/l を中心とした数点の濃度の溶液を用いて行い、求めた還元粘度を濃度に対してプロットして得られる直線を濃度=0 に外挿したときの還元粘度の値を固有粘度(IV)とした。

novel which is driven by linear motor system is desirable.

Furthermore, dividing into multiple steps, simultaneous biaxial drawing it is possible to do.

In addition, in order furthermore to decrease heat shrinkage ratio, it is possible to administer according to need, machine direction relaxation, transverse relaxation etc.

In order to decrease heat shrinkage ratio, optimization not only doing temperature and time at time of heat-set treatment, machine direction relaxation is done with temperature which is lower than maximum temperature of heat-set treatment, it is desirable.

[0194]

In addition, polyester of this invention is suitable because it is superior in thermal stability, when drawing up film etc making use of main polyester of for example, melting portion of ear of film which it occurs with stretching process, and film outside standard in order to reuse.

[0195]

This way, as for polyester which is acquired with this invention, as the main catalyst of polyester polymerization catalyst without using antimony compound or germanium compound, while possessing inherent viscosity which is suited for formation, because it is something where impurity component or other content which blends to cyclic trimer, metal catalyst component and metal catalyst component is little, it is ideal in order to form in fiber, film, sheet, bottle etc.

[0196]

[Working Example(s)]

Below, this invention is explained with Working Example, but this invention is not something which is limited from first in these Working Example.

Furthermore, evaluation method which is used in each Working Example and Comparative Example is explained below.

[0197]

(1) inherent viscosity (IV)

polyester with 80 - 100 deg C it heated, melted in 6/4 mixed solvent (weight ratio) of the phenol / 1,1,2,2-tetrachloroethane, used Ubbelohde viscometer and measured with temperature 30 deg C.

It measured, plot doing reduced viscosity which was sought vis-a-vis the concentration, when extrapolating straight line which is acquired in concentration=0, it was worthy of reduced viscosity making use of solution of concentration of several points which designate 4 g/l as center inherent

【0198】

(2)環状 3 量体の定量方法

ポリエステルを細かくきざみ、その 0.10g を 100ml のナスフラスコに入れ、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール/クロロホルム (2/3(容量比))の混合溶媒 3ml で一晩かけて、溶媒が揮発しないよう蓋をして完全に溶解した。

得られた溶液にクロロホルム 20ml を加えて均一に混合した。

得られた混合液にメタノール 10ml を加え、30 分以上静置して、ほとんどの高分子量(線状)ポリエステルを再沈殿させた。

その後、蓋をつけたまま、ナスフラスコを超音波にかけ、溶液を 200ml ナスフラスコにろ過した。

さらに、(i)あらかじめ良く混合しておいたクロロホルム/メタノール(2/1(容量比))の混合溶媒 5ml を 100ml ナスフラスコに入れ、超音波にかけた。

(ii)100ml ナスフラスコの洗液を先ほどの 200ml ナスフラスコに加えるようにろ過した。

この(i)、(ii)の操作を合計 3 回行った。

その後、(iii)ろ紙上の液の大部分がろ過されたろ紙に対し、あらかじめ良く混合しておいたクロロホルム/メタノール(2/1(容量比))の混合溶媒 5ml をろ紙の周りからかけ、ろ紙上の液の大部分がろ過されるまで、しばらくおいた。

なお、この(iii)の操作も合計 3 回行った。

得られた 200ml ナスフラスコ中の全濾液をロータリーエバポレーターで濃縮乾固した。

濃縮乾固物にジメチルホルムアミド 10ml を加え、超音波にかけ、白く乾固した部分を完全に溶かし、30 分以上静置した後、環状 3 量体測定溶液とした。

この測定溶液を横河電機(株)社製 HP1050 型の高速度液体クロマトグラフィーを使用して、下記条件で測定することにより定量し、重量%で表した。

【0199】

(測定条件)

of several points which designate 4 g/l as center inherent viscosity (IV) with.

【0198】

quantification method of (2) cyclic trimer

Cutting polyester finely, inserting 0.10 g in round-bottom flask of 100 ml, 1, 1, 1, 3, 3 and 3 -hexafluoro -2- propanol/chloroform overnight applying with mixed solvent 3 ml of (2/3 (volume ratio)), in order solvent volatilization not to do, doing cover it melted completely.

It mixed to uniform in solution which it acquires including the chloroform 20 ml.

30 min or more standing making mixed solution which it acquires including methanol 10 ml, the reprecipitate it did most high molecular weight (linear state) polyester.

After that, while cover was attached, round-bottom flask was applied on the ultrasound, solution was filtered in 200 ml round-bottom flask.

Furthermore, (i) you inserted mixed solvent 5 ml of chloroform/methanol (2/1 (volume ratio)) which is mixed beforehand well in 100 ml round-bottom flask, applied on ultrasound.

In order (ii) to add washing liquid of 100 ml round-bottom flask to some time ago 200 ml round-bottom flask, it filtered.

It operated this (i), (ii) total thrice .

After that, until mixed solvent 5 ml of chloroform/methanol (2/1 (volume ratio)) which is mixed beforehand well vis-a-vis filter paper where major portion of liquid on (iii) filter paper is filtered, is applied from surroundings of filter paper, major portion of the liquid on filter paper is filtered, you put for a while.

Furthermore, also it operated this (iii) total thrice .

total filtrate in 200 ml round-bottom flask which it acquires concentrated dry solid was done with the rotary evaporator.

You applied on ultrasound in concentrated dry solid including dimethylformamide 10 ml, you melted portion which dry solid is done white completely, 30 min or more standing afterdoing, you made cyclic trimer measurement solution.

quantification it did by using high-performance liquid chromatography of Yokogawa Electric Corporation (DB 69-053-6891) Ltd. supplied HP1050 type, measuring this measurement solution with below-mentioned condition, displayed with weight%.

【0199】

(measurement condition)

カラム:ウォータース社製、マイクロボンダスフェア
-5 μ C18-100A、3.9 ϕ mm \times 150mmL

移動相 A:2%酢酸水溶液

移動相 B:アセトニトリル 移動相溶媒比率
A:B=90%:10%

流速:0.80mL/min

検出:UV 検出器,波長=252nm

サンプル注入量:20 μ l。

[0200]

(3)熱安定性パラメータ(TS)

溶融重合したポリエステル 1g(溶融試験前:[IV]_i)を内径約 14mm のガラス試験管に入れ 130 deg C で 12 時間真空乾燥した後、真空ラインにセットし減圧と窒素封入を 5 回以上繰り返した後 100mmHg の窒素を封入して封管し、300 deg C の塩バスに浸漬して 2 時間溶融状態に維持した後、サンプルを取り出して冷凍粉碎して真空乾燥し、IV(溶融試験後:[IV]_f)を測定し、下記計算式を用いて求めた。

式は、既報(上山ら:日本ゴム協会誌第 63 巻第 8 号 497 頁 1990 年)から引用した。

$$TS=0.245\{[IV]_f^{-1.47}-[IV]_i^{-1.47}\}.$$

[0201]

(4) Δ CT の算出法

溶融重合したポリエステル(溶融試験前:[CT]_i)1.5g を内径約 14mm のガラス試験管に入れて 130 deg C で 12 時間真空乾燥した後、真空ラインにセットし減圧と窒素封入を 5 回以上繰り返した後 100mmHg の窒素を封入して封管し、230 deg C の塩バスに浸漬して 8 時間加熱処理した後、サンプルを取り出して、粉碎して、上記方法にて環状 3 量体(加熱処理後:[CT]_f)を定量した。

Δ CT は、下記計算式を用いて求めた。

$$\Delta CT=[CT]_i-[CT]_f$$

[CT]_i および [CT]_f はそれぞれ前記加熱処理前と加熱処理後の環状 3 量体重量%を指す。

[0202]

column: Waters Co. make and micro bonder sphere 5; μ C18-100A、3.9;ph mm \times 150 mm L

transfer phase A:2% aqueous acetic acid solution

transfer phase B: acetonitrile transfer phase solvent ratio
A:B=90%:10%

flow rate:0.80 ml/min

Detection:UV detector, wavelength=252 nm

sample injected amount:20 ; μ l。

[0200]

(3) thermal stability parameter (TS)

Inserting polyester 1g (Before extraction test; [IV] <sub>i) which melt polymerization is done in glass test tube of the internal diameter approximately 14 mm and 12 hours vacuum drying after doing, setting to the vacuum line with 130 deg C and 5 time or greater after repeating, vacuum and nitrogen enclosure enclosing nitrogen of 100 mmHg and tube sealing doing,soaking in salt bath of 300 deg C and after maintaining in 2 hours molten state,removing sample freeze grinding doing, vacuum drying it does, It measured IV (After extraction test; [IV] <sub>f), it sought making use of below-mentioned computational formula.

Formula quotation did from previously reported (Ueyama and others:Japan Rubber Association magazine 6 th Vol. 3 8th number 497 page 1990).

$$TS=0.245 \{ [IV] <sub>f <sup>-1.47 - [IV] <sub>i <sup>-1.47 \}.$$

[0201]

calculation method of (4):de CT

polyester which melt polymerization is done (Before extraction test; [CT] <sub>i) inserting 1.5 g in glass test tube of internal diameter approximately 14 mm, 12 hours vacuum drying after doing, setting to vacuum line with 130 deg C and 5 time or greater after repeating, vacuum and nitrogen enclosure enclosing nitrogen of 100 mmHg and tube sealing doing,soaking in salt bath of 230 deg C and 8 -hour heat treatment after doing, removing sample, powder fragment doing, cyclic trimer (After heat treatment; [CT] <sub>f) quantification was done with above-mentioned method .

It sought the:de CT, making use of below-mentioned computational formula.

$$:de CT= [CT] <sub>i - [CT] <sub>f$$

[CT] <sub>i and [CT] <sub>f points to cyclic trimer amount weight% before respectivelydescription above heat treatment and after heat treatment.

[0202]

(5)ポリマー中の金属およびリンの含有量

(5-1)リン、アンチモン、マグネシウム及びゲルマニウムの含有量は蛍光 X 線法により測定した。

測定試料であるポリエステルを写真用フェロタイプ板上に置いた高さ 5mm、直径 40mm のステンレス製リング内に投入し、オープン中で 300 deg C にて 10 分間加熱し、溶融する。

オープンから取り出して冷却した後、ステンレス製リングから成形サンプルを取り出し、平滑な表面について測定を行った。

また別途に化学分析法で含有量が確認されたポリエステル数点を上記の方法にて成形し、蛍光 X 線強度を測定して化学分析法で求められた値と蛍光 X 線強度の検量線を作成した。

測定試料であるポリエステルの蛍光 X 線強度データから検量線に基づいて各測定試料中のリン、アンチモン、マグネシウム及びゲルマニウムの含有量を算出した。

【0203】

(5-2)その他の金属については、高周波プラズマ発光分析、原子吸光分析により測定した。

まず測定試料であるポリエステル 1.0g を秤取して炭化した後に電気炉で 550 deg C にて灰化し、室温まで冷却した後に得られた灰分を 6N 塩酸 (Ti の測定においては弗酸/塩酸) に溶解し、蒸発乾固した後 1.2N 塩酸に溶解し、測定サンプル液とした。

Al, Ca, Co, Ti については高周波プラズマ分析を、また Na, Li, K については原子吸光分析を行った。

【0204】

高周波プラズマ分析は、ICPS-2000(島津製作所製)を、また原子吸光分析は AA-640-12(島津製作所製)を、それぞれ使用して行った。

また別途、測定金属ごとに市販の原子吸光分析用標準溶液を使用して 0.01~30mg/l の濃度範囲の検量線作成用溶液を作成し、検量線を作成した。

metal in (5) polymer and content of phosphorus

It measured (5 - 1) phosphorus, antimony, magnesium and content of germanium due to fluorescence x-ray method .

It throws inside stainless steel ring of height 5 mm, diameter 40 mm which puts polyester which is a measurement sample on photograph Ferro type sheet in oven 10 min heats with 300 deg C, melts.

Removing from oven, after cooling, it removed formation sample from stainless steel ring, it measured concerning smooth surface.

In addition polyester several points where content was verified separately with chemical analysis method it formed with above-mentioned method, measured fluorescence x-ray intensity and it drew up measuring line of value and fluorescence x-ray intensity which were sought with chemical analysis method.

phosphorus, antimony, magnesium in each measurement sample and content of germanium were calculated from fluorescence x-ray intensity data of polyester which is a measurement sample on basis of the measuring line.

[0203]

Concerning (5 - 2) other metal, it measured due to high frequency plasma photoemission analysis and atomic absorption spectrometry analysis .

First balance taking doing polyester 1.0g which is a measurement sample, carbonizing after doing, with electric furnace ashing it did with 550 deg C, after cooling, it melted ash portion which is acquired in 6 N hydrochloric acid (At time of measuring Ti hydrofluoric acid/hydrochloric acid) to room temperature, the evaporating and drying to solid after doing, it melted in 1.2 N hydrochloric acid, made measurement sample liquid.

atomic absorption spectrometry analysis was done high frequency plasma analysis, in addition concerning Na, Li, K concerning Al, Ca, Co, Ti.

[0204]

high frequency plasma analysis, ICP S-2000 (Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747) make), in addition using AA-640-12 (Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747) make), respectively, did atomic absorption spectrometry analysis.

In addition other way, using standard solution for commercial atomic absorption spectrometry analysis for every measurement metal, it drew up solution for measurement curve preparation of concentration range of 0.01 - 30 mg/l, drew up measuring line.

この検量線に基づき、上記の個々の測定サンプル液の分析データからポリエステル中の金属含有量を算出した。

【0205】

(6) AP の測定方法

本発明の触媒を所定量用いた場合の AP、及び三酸化アンチモン(生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対して 0.05 モル%となるように添加)を用いた場合の AP は、温度 275 deg C、減圧度 13.3Pa(0.1Torr)の条件下での重合において、重合開始時から重合系の攪拌トルクを測定し、予め求めておいた固有粘度(IV)と攪拌トルクとの関係から、固有粘度 IV が 0.65dl/g に相当する攪拌トルクに到達した時間を測定した。

固有粘度(IV)と攪拌トルクとの関係は、各重合装置ごとに、また各ポリエステル組成ごとに相違するので各重合装置ごとに各ポリエステル組成に応じて IV と攪拌トルクの相関性を測定して使用する。

【0206】

(実施例 1)

攪拌機付きの電熱線ヒーター式 15 リットーステンレス製オートクレーブに、高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3mol% 加え、0.25MPa の加圧下 245 deg C にて水を系外に留去しながらエステル化反応を 120 分間行いエステル化率が 95% のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)およびオリゴマーの混合物(以下、BHET 混合物という)を得た。

この BHET 混合物に対して、Irganox 1425(チバ・スペシャリティーケミカルズ社製)の 100g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対して Irganox 1425 として 0.02mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて 250 deg C で 30 分間攪拌した。

その後、重縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.02mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて 250 deg C で 15 分間攪拌した。

次いで 70 分間を要して 275 deg C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 13.3Pa(0.1Torr)としてさらに 275 deg C、13.3Pa で重縮合反応を行った。

On basis of this measuring line, metal content in polyester was calculated from analytical data of above-mentioned individual measurement sample liquid.

【0205】

measurement method of (6) AP

AP、when predetermined amount it uses catalyst of this invention and AP when antimony trioxide (In order 0.05 mole % ago vis-a-vis acid component in produced polyethylene terephthalate, it adds) is used under condition of temperature 275 deg C、degree of vacuum 13.3 Pa (0.1 Torr) measured the stirring torque of polymerization system from at time of polymerization initiation at time of polymerizing, inherent viscosity which is sought beforehand (IV) with from relationship with stirring torque, measured time when it arrives in the stirring torque where inherent viscosity IV is suitable to 0.65 dl/g.

Because inherent viscosity (IV) with relationship with stirring torque, in each every polymerization equipment, in addition differs each every polyester composition, measuring correlation of IV and stirring torque in each every polymerization equipment according to each polyester composition, you use.

【0206】

(Working Example 1)

While in electric heating wire heater Formula 15 liter stainless steel autoclave of stirrer-equipped, high purity terephthalic acid and 2-fold inserting ethyleneglycol of mol quantity, under pressurizing 0.3 mol% adding and 0.25 MPa with 245 deg C removing water in outside the system triethylamine vis-a-vis acid component, esterification reaction 120 min doing esterification ratio 95% bis (2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) and acquired blend (Below, you call BHETblend) of oligomer.

Vis-a-vis this BHETblend, ethyleneglycol solution of 100 g/l of Irganox 1425 (Ciba * スペ plain gauze jp9 T. chemicals supplied) vis-a-vis acid component 0.02 mol% adding as Irganox 1425, with ambient pressure under the nitrogen atmosphere 30 min it agitated with 250 deg C.

After that, as condensation catalyst ethyleneglycol solution of 2.5 g/l of aluminum acetylacetonate vis-a-vis acid component in polyester 0.02 mol% adding as aluminum atom, with ambient pressure under nitrogen atmosphere 15 min it agitated with 250 deg C.

Next requiring 70 min, while temperature rise doing to 275 deg C, lowering pressure of reaction system gradually, furthermore it did condensation polymerization with 275 deg C, 13.3 Pa 13.3 Pa (0.1 Torr) as.

反応容器に窒素を導入して常圧に戻し、重縮合反応を停止した後に約 0.1MPa の加圧下に溶融ポリマーを連続的に反応容器下部に設けられた吐出ノズルより冷水中にストランド状に押し出して急冷し、カッターにより長さ約 3mm、直径約 2mm のシリンダー形状のレジンチップとした。

冷水中での保持時間は約 20 秒であった。

得られたポリマーの固有粘度は 0.655dl/g であり、この固有粘度を得るまでに要した重合時間は 91 分、TS は 0.18、環状 3 量体の含有量は 0.88 重量%であった。

【0207】

溶融重合で得られた PET レジンチップ 1.5g を内径約 14mm のガラス試験管に入れ 130 deg C で 12 時間真空乾燥した後、真空ラインにセットし減圧と窒素封入を 5 回以上繰り返した後 100mmHg の窒素を封入して封管し、230 deg C の塩バスに浸漬して 8 時間加熱処理した後、サンプルを取り出した。

得られたポリマーの固有粘度は 0.650dl/g、環状 3 量体の含有量は 0.31 重量%、ポリマー中に溶解する全金属量は 0.0069 重量%であった。

【0208】

(実施例 2)

実施例 1 と同様にして作成した BHET 混合物に対して、酢酸リチウム・2 水和物の 10g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対して酢酸リチウム・2 水和物として 0.01mol% 加えることと、重縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.014mol% 加えること以外は、実施例 1 の方法を用いてポリエステルを得た。

得られたポリマーの固有粘度は 0.647dl/g であり、この固有粘度を得るまでに要した重合時間は 85 分、TS は 0.19、環状 3 量体の含有量は 0.97 重量%であった。

次いで、実施例 1 と同様に加熱処理を行った。

得られたポリマーの固有粘度は 0.642dl/g、環状 3 量体の含有量は 0.38 重量%、ポリマー中に溶解する全金属量は 0.0064 重量%であった。

Introducing nitrogen into reactor, you reset to ambient pressure, after stopping condensation polymerization, under pressurizing approximately 0.1 MPa the molten polymer from discharge nozzle which in continuous is provided in reactor bottom in cold water extrusion doing in strand, quench you did, you made resin chip of cylinder shape of length approximately 3 mm, diameter approximately 2 mm with cutter.

retention time in cold water was approximately 20 second.

As for inherent viscosity of polymer which it acquires until with 0.655 dl/g, this inherent viscosity is obtained, as for polymerization time which is required as for 91 min, TS 0.18, as for content of cyclic trimer they were 0.88 weight%.

【0207】

You inserted PET resin chip 1.5g which is acquired with melt polymerization in glass test tube of internal diameter approximately 14 mm and 12 hours vacuum drying after doing, you set to vacuum line with 130 deg C and 5 time or greater after repeating, vacuum and nitrogen enclosure you enclosed nitrogen of 100 mmHg and tube sealing did, soaked in salt bath of 230 deg C and 8 -hour heat treatment after doing, you removed sample.

As for inherent viscosity of polymer which it acquires as for content of 0.650 dl/g, cyclic trimer as for total amount of metal which is melted in 0.31 weight%, polymer they were 0.0069 weight%.

【0208】

(Working Example 2)

Vis-a-vis BHET blend which it drew up in same way as Working Example 1, the ethyleneglycol solution of 10 g/l of lithium acetate * dihydrate vis-a-vis acid component as lithium acetate * dihydrate 0.01 mol% as thing and condensation catalyst which are added as aluminum atom ethyleneglycol solution of 2.5 g/l of aluminum acetylacetonate vis-a-vis acid component in polyester 0.014 mol% other than thing which is added, polyester was acquired making use of method of Working Example 1.

As for inherent viscosity of polymer which it acquires until with 0.647 dl/g, this inherent viscosity is obtained, as for polymerization time which is required as for 85 min, TS 0.19, as for content of cyclic trimer they were 0.97 weight%.

Next, heat treatment was done in same way as Working Example 1.

As for inherent viscosity of polymer which it acquires as for content of 0.642 dl/g, cyclic trimer as for total amount of metal which is melted in 0.38 weight%, polymer they were 0.0064 weight%.

【0209】

(実施例 3)

実施例 1 と同様にして作成した BHET 混合物に、対して、酢酸リチウム・2 水和物の 10g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対して酢酸リチウム・2 水和物として 0.01mol%加えること、酢酸マグネシウム・4 水和物の 20g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対して酢酸マグネシウム・4 水和物として 0.055mol%加えること、トリメチルホスフェートの 100g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対してトリメチルホスフェートとして 0.014mol%加えること以外は、実施例 1 の方法を用いてポリエステルを得た。

得られたポリマーの固有粘度は 0.630dl/g であり、この固有粘度を得るまでに要した重合時間は 75 分、TS は 0.28、環状 3 量体の含有量は 0.95 重量%であった。

また所定の撹拌トルク(予め測定しておいた固有粘度(IV)と撹拌トルクとの関係に基づいて該 IV が 0.65dl/g に相当する撹拌トルク)に到達するまでに要した時間(=AP)は、85 分であった。

次いで、このポリエステル(IV=0.630dl/g)を用いて実施例 1 と同様に加熱処理を行った。

得られたポリマーの固有粘度は 0.622dl/g、環状 3 量体の含有量は 0.37 重量%、ポリマー中に溶解する全金属量は 0.0142 重量%であった。

【0210】

(実施例 4)

酸化ケイ素を得られるポリマー重量に対して、0.70 重量%含むこと以外は、実施例 3 の方法を用いてポリエステルを得た。

得られたポリマーの固有粘度は 0.596dl/g であり、この固有粘度を得るまでに要した重合時間は 72 分、TS は 0.30、環状 3 量体の含有量は 0.83 重量%であった。

また所定の撹拌トルク(予め測定しておいた固有粘度(IV)と撹拌トルクとの関係に基づいて該 IV が 0.65dl/g に相当する撹拌トルク)に到達するまでに要した時間(=AP)は、92 分であった。

次いで、このポリエステル(IV=0.596dl/g)を用いて実施例 1 と同様に加熱処理を行った。

得られたポリマーの固有粘度は 0.586dl/g、環状 3 量体の含有量は 0.37 重量%、ポリマー中に溶解する全金属量は 0.0142 重量%であった。

【0209】

(Working Example 3)

Confronting BHETblend which it drew up in same way as Working Example 1, ethyleneglycol solution of 10 g/l of lithium acetate * dihydrate vis-a-vis acid component 0.01 mol% it adds as lithium acetate * dihydrate, ethyleneglycol solution of 20 g/l of magnesium acetate * tetrahydrate vis-a-vis the acid component 0.055 mol% it adds as magnesium acetate * tetrahydrate, As trimethyl phosphate ethyleneglycol solution of 100 g/l of trimethyl phosphate vis-a-vis acid component 0.014 mol% other than thing which is added, polyester was acquired making use of method of Working Example 1.

As for inherent viscosity of polymer which it acquires until with 0.630 dl/g, this inherent viscosity is obtained, as for polymerization time which is required as for 75 min, TS 0.28, as for content of cyclic trimer they were 0.95 weight%.

In addition until it arrives in predetermined stirring torque (stirring torque where said IV is suitable to 0.65 dl/g inherent viscosity which is measured beforehand (IV) with on basis of relationship with the stirring torque), time (=AP) which is required was 85 min.

Next, heat treatment was done in same way as Working Example 1 making use of this polyester (IV=0.630 dl/g).

As for inherent viscosity of polymer which it acquires as for content of 0.622 dl/g, cyclic trimer as for total amount of metal which is melted in 0.37 weight%, polymer they were 0.0142 wt%.

【0210】

(Working Example 4)

Vis-a-vis polymer weight which silicon oxide is acquired, 0.70 weight% other than thing which is included, polyester was acquired making use of the method of Working Example 3.

As for inherent viscosity of polymer which it acquires until with 0.596 dl/g, this inherent viscosity is obtained, as for polymerization time which is required as for 72 min, TS 0.30, as for content of cyclic trimer they were 0.83 wt%.

In addition until it arrives in predetermined stirring torque (stirring torque where said IV is suitable to 0.65 dl/g inherent viscosity which is measured beforehand (IV) with on basis of relationship with the stirring torque), time (=AP) which is required was 92 min.

Next, heat treatment was done in same way as Working Example 1 making use of this polyester (IV=0.596 dl/g).

As for inherent viscosity of polymer which it acquires as for content of 0.586 dl/g, cyclic trimer as for total amount of metal which is melted in 0.37 weight%, polymer they were 0.0142 wt%.

3 量体の含有量は 0.80 重量%、ポリマー中に溶解する全金属量は 0.0142 重量%であった。

[0211]

(比較例 1)

実施例 1 と同様にして作成した BHET 混合物に対して、触媒として三酸化アンチモンの 14g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対してアンチモン原子として 0.05mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245 deg C で 10 分間撹拌した。

次いで 50 分間を要して 275 deg C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275 deg C、0.1Torr で重縮合反応を行い、直径約 3 mm、長さ約 5 mm の円柱状チップとした。

得られたポリマーの固有粘度は 0.652dl/g であり、この固有粘度を得るまでに要した重合時間は 114 分、TS は 0.21、環状 3 量体の含有量は 0.95 重量%であった。

次いで、実施例 1 と同様に加熱処理を行った。

得られたポリマーの固有粘度は 0.648dl/g、環状 3 量体の含有量は 0.38 重量%、ポリマー中に溶解する全金属量は 0.0317 重量%であった。

このポリマーは、金属触媒成分および金属触媒成分に混じった不純物成分等の含有量が明らかに多いので、好ましくない。

以上の結果を表 1 にまとめた。

[0212]

【表 1】

	熔融重合後					加熱処理後		ΔCT (重量%)	金属元素量 ^{*)} (重量%)
	AP (min)	重合時間 (min)	IV (dl/g)	環状3量体量 (重量%)	TS	IV (dl/g)	環状3量体量 (重量%)		
実施例1	91	91	0.655	0.88	0.18	0.65	0.31	0.57	0.0069
実施例2	85	85	0.647	0.97	0.19	0.642	0.38	0.59	0.0064
実施例3	85	75	0.630	0.95	0.28	0.622	0.37	0.58	0.0142
実施例4	92	72	0.596	0.86	0.3	0.586	0.80	0.06	0.0142
比較例1	114	114	0.652	0.95	0.21	0.648	0.36	0.59	0.0317

*)：ポリエステル中に溶解する全金属量(重量%)を示す。

【発明の効果】

[Effects of the Invention]

[0211]

(Comparative Example 1)

Vis-a-vis BHETblend which it drew up in same way as Working Example 1, as catalyst ethyleneglycol solution of 14 g/l of antimony trioxide vis-a-vis acid component 0.05 mol% adding as antimony atom, with ambient pressure under nitrogen atmosphere 10 min itagitated with 245 deg C.

Next, requiring 50 min, while temperature rise doing to 275 deg C, lowering pressure of reaction system gradually, furthermore it did condensation polymerization with 275 deg C, 0.1 Torr as 0.1 Torr, made cylinder chip of diameter approximately 3 mm, length approximately 5 mm.

As for inherent viscosity of polymer which it acquires until with 0.652 dl/g, this inherent viscosity is obtained, as for polymerization time which is required as for 114 min, TS 0.21, as for content of cyclic trimer they were 0.95 weight%.

Next, heat treatment was done in same way as Working Example 1.

As for inherent viscosity of polymer which it acquires as for content of 0.648 dl/g, cyclic trimer as for total amount of metal which is melted in 0.38 weight%, polymer they were 0.0317 weight%.

Because as for this polymer, impurity component or other content which blends to metal catalyst component and the metal catalyst component is many clearly, it is not desirable.

Result above was collected to Table 1.

[0212]

[Table 1]

本発明によれば、アンチモン化合物及びゲルマニウム化合物の以外の新規の重合触媒を用いて製造されたポリエステルが提供される。

本発明のポリエステルは成形に適する固有粘度を有しながら、環状 3 量体、金属触媒成分および金属触媒成分に混じった不純物成分等の含有量が少ないので、繊維、フィルム、シート、ボトルへの応用に好適である。

特にフィルム用途に有効である。

polyester which is produced according to this invention, making use of the polymerization catalyst of novel other than antimony compound and germanium compound is offered.

Because as for polyester of this invention while possessing inherent viscosity which is suited for formation, impurity component or other content which blends to cyclic trimer, metal catalyst component and the metal catalyst component is little, it is ideal in application to fiber, film, sheet, bottle.

It is effective to especially film application.